

Untersuchung der Energiebandstruktur von kubischem Zinksulfid mit der APW-Methode

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität zu Marburg

vorgelegt von

Ulrich Rößler

aus Cottbus

Marburg 1966

Untersuchung der Energiebandstruktur von kubischem Zinksulfid mit der APW-Methode

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität zu Marburg

vorgelegt von

Ulrich Rößler

aus Cottbus

Marburg 1966



Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Philipps-Universität Marburg/Lahn

als Dissertation angenommen am 22. 2. 1966

Tag der mündlichen Prüfung am 26. 2. 1966

Berichterstatter : Prof. Dr. O. Madelung

Mitberichterstatter : Prof. Dr. S. Großmann

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Vorwort	2
1. Entwicklung und bisherige Anwendungen der APW-Methode	3
2. Das Zinkblendegitter	6
3. Beschreibung der APW-Methode	7
3.1 Die APW-Funktion	7
3.2 Das erste Variationsverfahren	8
3.2.1 Berechnung des Energieerwartungswertes	8
3.2.2 Variation	11
3.3 Ergebnis der ersten Variation	14
3.3.1 Die Matrixelemente $\langle \vec{k}_i E_i H \vec{k}_j E_j \rangle$ und $\langle \vec{k}_i E_i \vec{k}_j E_j \rangle$	14
3.3.2 Orthogonalität der APW	16
3.3.3 Vollständigkeit des Funktionssystems	17
3.4 Das zweite Variationsverfahren	19
4. Ausführung der APW-Methode	21
4.1 Das Potential	21
4.2 Integration der radialen Schrödinger-Gleichung	22
4.3 Symmetrisierte Linearkombinationen ebener Wellen	24
4.4 Erstes Variationsverfahren	26
4.5 Zweites Variationsverfahren	27
5. Ergebnisse der APW-Methode für kubisches ZnS	30
5.1 Die Bandstruktur	30
5.2 Die Konvergenz der Eigenwerte	31
5.3 Vergleich mit experimentellen Ergebnissen	34
Tabellen	38
Abbildungen	50
Rechenprogramme	56
Literaturverzeichnis	68

Vorwort

In einem zusammenfassenden Vortrag über die Ergebnisse in der Theorie der Energiebandstrukturen von Halbleitern nannte L. Pincherle [21] auf der Internationalen Halbleitertagung 1962 in Exeter als einzige Methoden, die sich bei der Berechnung von Bandstrukturen bewährt hätten, die OPW-, die APW- und die Kohn-Rostoker-Methode. Mit der OPW-Methode wurden in den Fünfziger Jahren die Bandstrukturen der Halbleiter, die im Diamantgitter kristallisieren (C, Si, Ge), berechnet. Die OPW-Methode ist von den genannten Methoden die einzige, die "from first principles" ausgeht und deshalb auch wesentlich aufwendiger ist als die beiden anderen Methoden, in denen ein vorgegebenes Potential verwendet wird und stets ein Parameter zur Anpassung der Rechenergebnisse an experimentelle Werte freibleibt. Darin mag der Grund liegen, daß diese Methode bei späteren Bandstruktur-Berechnungen nicht mehr verwendet wurde. Die Rechnungen mit der APW- und der Kohn-Rostoker-Methode an Cu zeigten im Vergleich mit den Ergebnissen anderer Methoden die Überlegenheit dieser beiden Verfahren. In der vorliegenden Arbeit wird die APW-Methode verwendet.

Bei der Anwendung dieser Methode auf einen Halbleiter waren Überlegungen zur Wahl der Substanz und Struktur nötig. ZnS, das im kubischen Zinkblende- und im hexagonalen Wurtzitgitter kristallisiert, bot sich dabei besonders an, da hier der Vergleich zwischen den Bandstrukturen beider Gitter am besten möglich ist. Zugleich mit der vorliegenden Arbeit am kubischen ZnS wurde am gleichen Institut die Berechnung der Bandstruktur von hexagonalem ZnS in Angriff genommen. Die numerischen Rechnungen erfolgten auf der IBM-7090-Anlage des Deutschen Rechenzentrums in Darmstadt.

1. Entwicklung und bisherige Anwendungen der APW-Methode

Als eine einfache Möglichkeit, die Schrödinger-Gleichung für ein Elektron im Kristallgitter

$$\{-\nabla^2 + V(\vec{r})\} \Psi = E \Psi \quad (1)$$

(Energien in ryd, Längen in Bohrschen Radien) zu lösen, bietet sich die Entwicklung der Lösungsfunktion nach ebenen Wellen an. Der Nachteil dieser Methode liegt aber darin, daß die in der Nähe der Atomrümpfe des Gitters stark veränderliche Wellenfunktion Ψ nur durch eine sehr große Zahl ebener Wellen angenähert werden kann. Es war der Gedanke von J.C. Slater [1], die Wellenfunktion Ψ in der Nähe der Gitterplätze durch Atomfunktionen zu approximieren, die stetig mit ebenen Wellen in größerer Entfernung von den Gitterplätzen verbunden sind. Eine solche Lösung erhält man für einen Potentialansatz mit kugelsymmetrischem Atompotential innerhalb von Kugeln um die einzelnen Gitterplätze und konstantem Potential im restlichen Gebiet des Gitters. Die Lösungen in den Kugeln lauten

$$\psi_{ni} = \sum_{m,c} a_{mnc} Y_{cm}(\vartheta, \varphi) u_c'(|\vec{r} - \vec{r}_i|).$$

Dabei ist $\vec{r}_i$ der Ortsvektor des Mittelpunktes der Kugel mit dem Potential $V_i(|\vec{r} - \vec{r}_i|)$ und die $u_1(|\vec{r} - \vec{r}_i|)$ sind Lösungen der Differentialgleichung

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{c(c+1)}{r^2} + V_i(|\vec{r} - \vec{r}_i|) - E \right\} (|\vec{r} - \vec{r}_i|) u_c(E, |\vec{r} - \vec{r}_i|) = 0 \quad (2)$$

Da die Kugelradien q_i endlich sind, müssen die Lösungen der Differentialgleichung (2) nur die Randbedingung $u_1(E, 0) = 0$ erfüllen. Dann gibt es aber zu jedem E eine Lösung $u_1(E, r)$ der Gleichung (2), und die Lösungen sind stetige und differenzierbare Funktionen von E .

Im Gebiet mit konstantem Potential ist die Lösung von Gleichung (1) eine ebene Welle

$$\psi_{n0} = q_0 \exp\{i(\vec{k} + \vec{k}_n) \cdot \vec{r}\}.$$

Dabei bezeichnet $\vec{k}$ einen Vektor aus der ersten Brillouinzone und $\vec{k}_n$ einen reziproken Gittervektor. Die Lösungen sollen an den Kugelflächen stetig aneinander anschließen. Man entwickelt die ebene Welle dazu nach Kugel- und Besselfunktionen und berechnet aus der Bedingung, daß beide Teillösungen an der Kugeloberfläche

übereinstimmen sollen, die Koeffizienten $a_{m,n}^1$. Da die $a_{m,n}^1$ wegen der Stetigkeitsbedingungen vom reziproken Gittervektor $\vec{k}_n$ abhängen, muß auch die Lösung in den Kugeln den Index n haben. Der Koeffizient a_0 wird schließlich durch die Normierung der Funktion festgelegt. Die so konstruierte Funktion heißt augmented plane wave (APW) und hat gegenüber der ebenen Welle offenbar den Vorzug, daß sie sich als Entwicklungsfunktion zur Beschreibung von Einelektronen-Wellenfunktionen, die in der Nähe der Gitteratome stark veränderlich sind, sich aber sonst nur wenig ändern, besser eignen.

Die Lösung Ψ der Schrödinger-Gleichung (1) wird nun als Entwicklung nach den APW dargestellt. Das Ritzsche Variationsverfahren führt auf eine Säkular determinante, deren Nullstellen die gesuchten Eigenwerte sind. Die Berechnung dieser Nullstellen ist erschwert, weil die Energie E noch über die Radiallösungen $u_1(E, r)$ in den Matrixelementen enthalten ist. Die APW-Methode ist in dieser Form zur Berechnung der Bandstrukturen von Fe [2] und Cu [3] verwendet worden. Auch die relativistische APW-Methode von Loucks [4] bezieht sich auf dieses Verfahren.

Slater hat später eine andere Rechnung vorgeschlagen [5]. In der oben geschilderten Rechnung werden die Teillösungen an der Kugeloberfläche zwar stetig angeschlossen, sie sind aber im allgemeinen an dieser Stelle nicht stetig differenzierbar. Wählt man aus dem kontinuierlichen Spektrum der E und von den $u_1(E, r)$ diejenigen aus, für die

$$\left[\frac{\partial}{\partial r} \ln u_e(E, r) \right]_{r=r_i} = \left[\frac{\partial}{\partial r} \ln j_e(\vec{k} + \vec{k}_n | \vec{r}) \right]_{r=r_i}$$

dann werden die APW stetig differenzierbar. Die einzelne APW hängt dann nicht mehr von E ab, und in der Säkular determinante zur Bestimmung der Eigenwerte tritt die Energie nicht mehr in den Matrixelementen auf.

Eine einfachere Formulierung ist möglich, wenn man die Teillösungen zwar stetig, aber nicht stetig differenzierbar anschließt, dafür aber den Parameter E so wählt, daß der Erwartungswert der Energie extremal wird [6]. Dieses Verfahren ist bei der Berechnung der Bandstruktur von Cu [7] verwendet worden und liegt auch den Rechnungen an AgCl, AgBr [8] und an PbTe [9] zugrunde, bei denen relativistische Effekte und Spin-Bahn-Wechselwirkung berücksichtigt wurden.

Bei den genannten Methoden muß immer im Raum außerhalb der Kugeln ein konstantes Potential verwendet werden. Bross und Junginger [10] schlugen vor, die Lösung außerhalb der Kugeln nach ebenen Wellen zu entwickeln, dann kann das Potential in diesem Bereich beliebig gewählt werden und außerdem können die Teillösungen glatt angeschlossen werden. Die Rechnung wird dabei sehr aufwendig, und die von den Autoren eingeführten Vereinfachungen bei der Berechnung der Bandstruktur von Cu entsprechen praktisch einer Beschränkung auf das einfache APW-Verfahren.

In der vorliegenden Arbeit wurde das Verfahren von Saffren und Slater [6] verwendet.

2. Das Zinkblendegitter

Das kubische ZnS kristallisiert in dem nach ihm benannten Zinkblendegitter. Es besteht aus zwei ineinandergestellten kubisch flächenzentrierten Gittern, von denen das eine aus S- und das andere aus Zn-Atomen aufgebaut ist. Beide Gitter sind um ein Viertel der Raumdiagonale des Kubus gegeneinander verschoben. Die Einheitszelle des Zinkblendegitters ist ein Rhomben-Dodekaeder (Abb. 1) mit z. B. einem Zn-Atom im Zentrum und vier S-Atomen in tetraedrischer Anordnung auf den stumpfen Ecken der Einheitszelle. Die S-Atome gehören dann nur zu je einem Viertel in die Einheitszelle, lassen sich aber mit den Symmetrioperationen des Gitters zu einem S-Atom mit voller Symmetrie der Punktgruppe des Gitters zusammenfügen. Jede Einheitszelle des Gitters enthält also ein Zn- und ein S-Atom. Jedes Atom der einen Sorte ist tetraedrisch von vier Atomen der anderen Sorte umgeben. Aus der Gitterkonstanten $a = 10.22 \text{ r}_0$ berechnet man den kürzesten Abstand benachbarter Gitterpunkte zu $d = \frac{1}{4} \sqrt{3} a^2 = 4.44 \text{ r}_0$.

Zur Bindung tragen die 3s- und 3p-Elektronen des S-Atoms $((\text{Ne})3s^2 3p^4)$ und die 4s-Elektronen des Zn-Atoms $((\text{Ar})4s^2)$ bei, d. h. an jeder der vier Bindungen im Tetraeder können zwei Elektronen beteiligt sein. Die Bindung ist ihrem Charakter nach kovalent und ionisch zugleich [11].

Die Raumgruppe T_d^2 des Zinkblendegitters ist symmorph. Die zugehörige Punktgruppe T_d enthält 24 Operationen (Tab. 1) und läßt sich durch zwei dreidimensionale Darstellungen Γ_{15} , Γ_{25} , eine zweidimensionale Darstellung Γ_{12} und zwei eindimensionale Darstellungen Γ_1 und Γ_2 darstellen. Die Charaktertafel von T_d ist ebenfalls in Tabelle 1 wiedergegeben. Abbildung 2 zeigt die Brillouinzone des Zinkblendegitters mit den wichtigsten Symmetriepunkten und -linien. Der Punkt Γ hat die volle Symmetrie der Punktgruppe. Alle anderen Punkte der Brillouinzone sind invariant gegenüber Untergruppen von T_d . Ihre Charaktertafeln sind in Tabelle 2 angegeben [12].

3. Beschreibung der APW-Methode

3.1 Die APW-Funktion

Nach der Diskussion in 1. ist der Potentialansatz für die Lösung der Schrödinger-Gleichung (1)

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} V_0 & |\vec{r} - \vec{r}_i| > \rho_i \\ V_i(|\vec{r} - \vec{r}_i|) & |\vec{r} - \vec{r}_i| < \rho_i \end{cases}$$

Der Index i bezieht sich auf die verschiedenen Kugeln in der Einheitszelle, ρ_i sind die Radien dieser Kugeln. Die Lösungen der Schrödinger-Gleichung für dieses Potential lauten

$$\psi_n(E, \vec{k}, \vec{r}) = \begin{cases} a_0 \exp[i(\vec{k} + \vec{k}_n)\vec{r}] & |\vec{r} - \vec{r}_i| > \rho_i \\ \sum_{m, l} a_{m, l}^i u_l^i(E, |\vec{r} - \vec{r}_i|) Y_{lm}(\vec{r} - \vec{r}_i) & |\vec{r} - \vec{r}_i| < \rho_i \end{cases}$$

$\vec{k}$ ist wieder ein Vektor aus der ersten Brillouinzone, $\vec{k}_n$ ein reziproker Gittervektor und die $u_l(E, |\vec{r} - \vec{r}_i|)$ lösen die Gleichung (2). Da der Energieerwartungswert dieser Funktionen nur von $|\vec{k} + \vec{k}_n|$, nicht aber von der Richtung dieser Vektoren abhängt (vgl. 3.2.1), sind alle Funktionen mit gleichem $|\vec{k} + \vec{k}_n|$ entartet. Es ist zweckmäßig (vgl. 3.4), an dieser Stelle schon die entarteten Funktionen so zu superponieren, daß sich Funktionen ergeben, die sich nach den irreduziblen Darstellungen der Gruppe des Wellenvektors $\vec{k}$ transformieren. Man schreibt also

$$\psi(E, \vec{k}, \vec{r}) = \begin{cases} a_0 \sum_n c_n \exp[i(\vec{k} + \vec{k}_n)\vec{r}] & |\vec{r} - \vec{r}_i| > \rho_i \\ \sum_n c_n \sum_{m, l} a_{m, l}^i u_l^i(E, |\vec{r} - \vec{r}_i|) Y_{lm}(\vec{r} - \vec{r}_i) & |\vec{r} - \vec{r}_i| < \rho_i \end{cases} \quad (3)$$

Der Index n durchläuft bei der Summation alle Werte für Vektoren $\vec{k} + \vec{k}_n$, die durch die Symmetrioperationen der Gruppe von $\vec{k}$ auseinander hervorgehen. Um die Teillösungen an der Oberfläche der i-ten Kugel stetig aneinander anschließen zu können, entwickelt man für jedes n

$$\begin{aligned} \exp[i(\vec{k} + \vec{k}_n)\vec{r}] &= \exp[i(\vec{k} + \vec{k}_n)\vec{r}_i] \exp[i(\vec{k} + \vec{k}_n)(\vec{r} - \vec{r}_i)] \\ &= \psi_n \exp[i(\vec{k} + \vec{k}_n)\vec{r}_i] \sum_{m, l} i^l j_l(|\vec{k} + \vec{k}_n||\vec{r} - \vec{r}_i|) Y_{lm}^*(\vec{k} + \vec{k}_n) Y_{lm}(\vec{r} - \vec{r}_i) \end{aligned}$$

und bestimmt aus der Gleichung

$$a_{mln}^i a_c^i(E, \vec{r}_i) = 4\pi q_0 \exp[i(\vec{k} + \vec{k}_n) \vec{r}_i] \int_0^1 (\vec{k} + \vec{k}_n | \vec{r}_i) Y_{lm}^*(\vec{k} + \vec{k}_n) \quad (4)$$

die Koeffizienten a_{mln}^i . Das ist nur möglich, wenn $u_1^i(E, q_1) \neq 0$. Die Betrachtungen werden deshalb zunächst auf diesen Fall beschränkt und die Diskussion für $u_1^i(E, q_1) = 0$ wird in 3.3.3 nachgeholt.

Die Funktion $\phi(E, \vec{k}, \vec{r})$ ist eine Blochfunktion. Bei der Translation um einen Gittervektor $\vec{R}_m$ werden die ebenen Wellen mit $\exp(i\vec{k}\vec{R}_m)$ multipliziert. Wegen der Stetigkeit auf den Kugelflächen werden auch die a_{mln}^i mit diesem Phasenfaktor multipliziert. Die Lösungen im Innern der Kugeln sind aber sonst nur jeweils vom Abstand zum Mittelpunkt der Kugel abhängig, also gilt

$$\psi(E, \vec{k}, \vec{r} + \vec{R}_m) = \exp[i\vec{k}\vec{R}_m] \psi(E, \vec{k}, \vec{r}).$$

Der Koeffizient a_0 wird durch die Normierung der APW festgelegt.

3.2 Das erste Variationsverfahren

Die APW-Funktionen enthalten nun noch den Parameter E , der im folgenden so bestimmt wird, daß der Erwartungswert der Energie stationär wird. Zur Berechnung dieser Parameterwerte wird ein Variationsverfahren durchgeführt.

3.2.1 Berechnung des Energieerwartungswertes

Der Erwartungswert ϵ der Energie in der Einheitszelle des Gitters ist

$$\epsilon = \frac{\int \psi^* H \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} = \sum_{nn'} c_n^* c_{n'} \frac{\int \psi_n^* H \psi_{n'} d\tau}{\int \psi_n^* \psi_{n'} d\tau}.$$

Da die Funktionen ψ_n an den Kugelflächen nicht stetig differenzierbar sind, wird die Integration wie folgt aufgeteilt:

$$\epsilon = \epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3$$

ϵ_1 enthält den Anteil der Kugeln zum Erwartungswert, ϵ_2 den Anteil des Gebietes mit konstantem Potential, das im folgenden mit ω bezeichnet wird. ϵ_3 schließlich berücksichtigt die Unstetigkeit der Ableitungen von ψ_n an den Kugelflächen. Im einzelnen berechnet man

$$\begin{aligned}
 \varepsilon_1 &= \sum_{nn'} c_n^* c_{n'} \int_{\text{Kugeln}} \gamma_n^* H \gamma_{n'} d\tau \\
 &= \sum_{nn'} c_n^* c_{n'} \sum_i \int_{\text{Kugeln}} \sum_{m, m'} q_{nm}^{i*} \gamma_{nm}^* u_e^i \{-A + V_i\} \sum_{m', m''} q_{n'm'}^i \gamma_{n'm'} u_e^i d\tau \\
 &= \sum_{nn'} c_n^* c_{n'} \sum_{i, m, m'} q_{nm}^{i*} q_{n'm'}^i \times \\
 &\quad \times \int_0^{r_i} u_e^i(E, r) \left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} + V(r) + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right] u_e^i(E, r) r^2 dr \\
 &= E \sum_{nn'} c_n^* c_{n'} \sum_{i, m, m'} q_{nm}^{i*} q_{n'm'}^i.
 \end{aligned} \tag{5}$$

Wenn man die Normierung

$$\int_0^{r_i} r^2 u_e^{i^2}(E, r) dr = 1 \tag{6}$$

vornimmt.

$$\varepsilon_2 = \sum_{nn'} c_n^* c_{n'} q_0^* q_0 \int_{\Omega} \exp[-i(\vec{k} + \vec{k}_n)\vec{r}] \{-A + V_0\} \exp[i(\vec{k} + \vec{k}_n)\vec{r}] d\tau$$

Die Integration über ω wird ersetzt durch das Integral über die Einheitszelle, vermindert um das Integral über die Kugeln.

$$\begin{aligned}
 \varepsilon_2 &= q_0^* q_0 \sum_{nn'} c_n^* c_{n'} \{ (V_0 + (\vec{k} + \vec{k}_n)^2) \delta_{\vec{k}_n, \vec{k}_n} \\
 &\quad - \int_{\text{Kugeln}} \exp[-i(\vec{k} + \vec{k}_n)\vec{r}] \{-A + V_0\} \exp[i(\vec{k} + \vec{k}_n)\vec{r}] d\tau
 \end{aligned}$$

Ω ist dabei das Volumen der Einheitszelle. Das Integral über den Δ -Operator wird nach dem Greenschen Satz umgeformt

$$\int \gamma \Delta \varphi d\tau = - \int \text{grad } \gamma \text{ grad } \varphi d\tau + \oint \gamma \frac{\partial \varphi}{\partial n} df$$

$$\text{dann ist } \varepsilon_2 = q_0^* q_0 \sum_{nn'} c_n^* c_{n'} \{ (V_0 + (\vec{k} + \vec{k}_n)^2) \delta_{\vec{k}_n, \vec{k}_n} \tag{7}$$

$$\begin{aligned}
 &- \sum_i (V_0 + (\vec{k} + \vec{k}_n)(\vec{k} + \vec{k}_n)) \frac{4\pi}{|\vec{k}_n - \vec{k}_n|} \rho_i^2 \int_0^{r_i} (|\vec{k}_n - \vec{k}_n| \rho_i) \exp[i(\vec{k}_n - \vec{k}_n)\vec{r}] \rho_i \\
 &+ \int_{\substack{\text{Kugel-} \\ \text{Höhen}}} \exp[-i(\vec{k} + \vec{k}_n)\vec{r}] \frac{\partial}{\partial n} \exp[i(\vec{k} + \vec{k}_n)\vec{r}] df
 \end{aligned}$$

Im dritten Anteil

$$\varepsilon_3 = \sum_{nn'} c_n^* c_{n'} \sum_i \lim_{\eta \rightarrow 0} \int_{(r-\eta)}^{(r+\eta)} \psi_n^* (-\Delta + V_0) \psi_{n'} d\tau$$

erfolgt die Integration über Kugelschalen der Dicke 2η , die die Kugelflächen mit den unstetigen Ableitungen der ψ_n einschließen. Das Integral mit V_0 verschwindet beim Grenzübergang. Das Integral über Δ wird wieder nach dem Greenschen Satz umgeformt:

$$\begin{aligned} \varepsilon_3 &= \sum_{nn'} c_n^* c_{n'} \left\{ \sum_i \lim_{\eta \rightarrow 0} \int_{(r-\eta)}^{(r+\eta)} \text{grad} \psi_n^* \text{grad} \psi_{n'} d\tau \right. \\ &\quad - q_0^* q_0 \sum_i \int_{\text{Kugelfläche}} \exp[-i(\vec{k} + \vec{k}_{n'}) \vec{r}] \frac{\partial}{\partial n} \exp[i(\vec{k} + \vec{k}_{n'}) \vec{r}] d\vec{f} \\ &\quad \left. + \sum_i \int_{\text{Kugelfl.}} \sum_{nn'} q_{nn'}^* q_{nn'} \frac{\partial}{\partial n} \sum_{nn'} q_{nn'}^* q_{nn'} \frac{\partial}{\partial n} \exp[i(\vec{k} + \vec{k}_{n'}) \vec{r}] d\vec{f} \right\}. \end{aligned}$$

Wegen der Stetigkeit der Gradienten auf beiden Seiten der Kugelflächen ist das erste Integral proportional zum Volumen des Integrationsbereiches und verschwindet beim Grenzübergang. Im letzten Integral ersetzt man die a_{mln}^i nach Gleichung (1) und schreibt für die Ableitung in Normalenrichtung $\frac{\partial}{\partial r}$, dann ergibt sich

$$\begin{aligned} \varepsilon_3 &= 4\pi q_0^* q_0 \sum_{nn'} c_n^* c_{n'} \sum_l (2l+1) P_l^2 P_l^2 (nn') \times \\ &\quad \times j_l((\vec{k} + \vec{k}_{n'}) r_l) j_l((\vec{k} + \vec{k}_{n'}) r_l) \exp[i(\vec{k}_{n'} - \vec{k}_{n'}) \vec{r}_l] \frac{\partial}{\partial r} \ln q_0^i(E, r) \Big|_{r=r_l} \quad (8) \\ &\quad - q_0^* q_0 \sum_{nn'} c_n^* c_{n'} \int_{\text{Kugelfl.}} \exp[-i(\vec{k} + \vec{k}_{n'}) \vec{r}] \frac{\partial}{\partial n} \exp[i(\vec{k} + \vec{k}_{n'}) \vec{r}] d\vec{f} \end{aligned}$$

$P_l(n, n')$ ist das l -te Legendre-Polynom, dessen Argument der $\cos$ des Winkels zwischen den Vektoren $\vec{k} + \vec{k}_{n'}$ und $\vec{k} + \vec{k}_{n'}$ ist. Der Erwartungswert ε ist also

$$\varepsilon = \sum_{nn'} c_n^* c_{n'} \left\{ E \sum_{nn'} q_{nn'}^* q_{nn'} + q_0^* q_0 (E_{nn'} + f_{nn'}(E)) \right\} \quad (9)$$

mit den Abkürzungen

$$\begin{aligned} E_{nn'} &= (V_0 + (\vec{k} + \vec{k}_{n'})^2) \ln \frac{r_{n'}}{r_{n'}} - \sum_i (V_0 + (\vec{k} + \vec{k}_{n'})^2) \frac{4\pi}{|\vec{k}_{n'} - \vec{k}_{n'}|} P_l^2 \exp[i(\vec{k}_{n'} - \vec{k}_{n'}) \vec{r}_l] j_l^2 \\ f_{nn'}(E) &= 4\pi \sum_{l_i} P_l^2 (2l+1) P_l^2 (nn') \exp[i(\vec{k}_{n'} - \vec{k}_{n'}) \vec{r}_l] j_l^2 (|\vec{k} + \vec{k}_{n'}| r_l) \frac{\partial}{\partial r} \ln q_0^i(E, r) \Big|_{r=r_l} \quad (10) \end{aligned}$$

Das Normierungsintegral läßt sich in analoger Weise berechnen, und wenn die Funktion ϕ in der Einheitszelle auf 1 normiert sein soll, dann ist a_0 durch folgende Bedingung festgelegt

$$1 - \sum_{nn'} c_n^* c_{n'} \{ a_0^* a_0 \omega_{nn'} + \sum_{mci} q_{mci}^{i*} q_{mci}^i \} = 0 \quad (11)$$

mit der Abkürzung

$$\omega_{nn'} = \hbar \int_{\vec{k}_n \vec{k}_{n'}} \frac{4\pi}{|\vec{k}_n - \vec{k}_{n'}|} \int_0^1 \int_0^1 (|\vec{k}_{n'} - \vec{k}_n| \rho_i) \exp\{i(\vec{k}_{n'} - \vec{k}_n) \cdot \vec{r}_i\} \quad (12)$$

3.2.2 Variation

Der Erwartungswert ϵ wird nun mit den Nebenbedingungen (11), also Normierbarkeit, und (4), also Stetigkeit der Funktionen an den Kugelflächen, variiert. Da die a_{mln}^i komplexe Zahlen sind, muß auch nach a_{mln}^{i*} variiert werden, d. h. außer den Gleichungen (4) müssen auch die dazu komplex-konjugierten Gleichungen (4)* als Nebenbedingungen berücksichtigt werden. Die Variation nach den Koeffizienten a_{mln}^i und a_0 und nach E führt auf die Gleichungen

$$\sum_{nn'} \{ c_n^* c_{n'} (E - \hbar) q_{mci}^{i*} + \lambda_{mci}^i u_c(E, \rho_i) \} = 0 \quad (13)$$

$$\sum_{nn'} \{ c_n^* c_{n'} q_0^* (E_{nn'} + f_{nn'}(E) - \hbar \omega_{nn'}) - \sum_{mci} 4\pi i \lambda_{mci}^i \int_0^1 (|\vec{k} + \vec{k}_n|(\rho_i)) \chi_{cm}^* (\vec{k} + \vec{k}_n) \} = 0 \quad (14)$$

$$\sum_{nn'} \{ c_n^* c_{n'} (\sum_{mci} q_{mci}^{i*} q_{mci}^i + q_0^* a_0 \frac{d}{dE} f_{nn'}(E)) \quad (15)$$

$$+ \sum_{mci} (\lambda_{mci}^{i*} q_{mci}^{i*} + \lambda_{mci}^i q_{mci}^i) \frac{d}{dE} u_c(E, \rho_i) \} = 0$$

λ_{mln}^i , λ_{mln}^{i*} und λ sind dabei die Lagrange-Multiplikatoren für die Nebenbedingungen (4), (4)* und (11). Alle Lagrange-Multiplikatoren sind in diesem Falle frei wählbar, da die Anzahl der Nebenbedingungen mit der Anzahl der Variablen, von denen ϵ abhängt, übereinstimmt.

Behauptung:

Für $\lambda_{mln}^i = 0$ und $\lambda = E$ wird der Energieerwartungswert (9) extremal für alle Parameterwerte E , die die Bedingung

$$\sum_{nn'} c_n^* c_{n'} (E_{nn'} + f_{nn'}(E) - E \omega_{nn'}) = 0 \quad (16)$$

erfüllen.

Beweis:

Mit $\lambda = E$ und $\lambda_{\text{mln}}^1 = 0$ ist Gleichung (13) erfüllt. Gleichung (14) reduziert sich auf die Bedingung (16), und es ist noch zu zeigen, daß auch (15) erfüllt ist. Für $\lambda_{\text{mln}}^1 = 0$ ergibt sich aus (15)

$$\sum_{nn'} c_n^* c_{n'} \left\{ \sum_{m\ell} a_{m\ell n}^{i*} a_{m\ell n'}^i + q_0^* q_0 \frac{d}{dE} f_{nn'}(E) \right\} = 0.$$

Nach der Umformung der Koeffizienten a_{mln}^1 mit Gleichung (4) erhält man

$$\sum_{nn'} c_n^* c_{n'} q_0^* q_0 \left\{ G_{nn'}(E) + \frac{d}{dE} f_{nn'}(E) \right\} = 0$$

$$\text{mit } G_{nn'}(E) = 4\pi \sum_{\ell} (2\ell+1) \exp\{i(\vec{q}_n - \vec{q}_{n'}) \cdot \vec{r}_i\} P_{\ell}(nn') \frac{q_0^2 (\vec{q}_n + \vec{q}_{n'}) \cdot \vec{r}_i}{q_{\ell}^2(E, r_i)} \quad (17)$$

Es läßt sich zeigen, daß $G_{nn'}(E) = - \frac{d}{dE} f_{nn'}(E)$.

Dazu geht man von der Differentialgleichung (2) aus, multipliziert von links mit $ru_1^1(E', r)$ und integriert

$$\int_0^{r_i} r u_0^i(E', r) \left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V_i(r) \right\} r u_0^i(E', r) dr = E \int_0^{r_i} r^2 u_0^i(E', r) u_0^i(E', r) dr.$$

Zur Vereinfachung wurde hier $|\vec{r} - \vec{r}_1|$ durch r ersetzt. Man bildet einen analogen Ausdruck, indem jetzt E' und E vertauscht sind, und bildet die Differenz

$$\begin{aligned} (E - E') \int_0^{r_i} r^2 u_0^i(E', r) u_0^i(E, r) dr = \\ = \int_0^{r_i} \left\{ r u_0^i(E', r) \frac{d^2}{dr^2} (r u_0^i(E, r)) - r u_0^i(E', r) \frac{d^2}{dr^2} (r u_0^i(E', r)) \right\} dr. \end{aligned}$$

Die Integrale über $\frac{1(1+1)}{r^2}$ und $V_1(r)$ sind in beiden Ausdrücken gleich, fallen also bei der Differenzbildung weg. Die Umformung mit

$$\begin{aligned} \frac{d}{dr} \left\{ r u_0^i(E', r) \frac{d}{dr} (r u_0^i(E, r)) \right\} = \\ = \frac{d}{dr} (r u_0^i(E', r)) \frac{d}{dr} (r u_0^i(E, r)) + r u_0^i(E', r) \frac{d^2}{dr^2} (r u_0^i(E, r)) \end{aligned}$$

ergibt

$$\begin{aligned}
 (E-E') \int_0^{f_i} r^2 u_e^i(E, r) u_e^i(E', r) dr &= \\
 &= \int_0^{f_i} \left\{ \frac{d}{dr} [r u_e^i(E, r) \frac{d}{dr} (r u_e^i(E', r))] - \frac{d}{dr} [r u_e^i(E', r) \frac{d}{dr} (r u_e^i(E, r))] \right\} dr \\
 &= \int_0^{f_i} \frac{d}{dr} \left\{ r u_e^i(E, r) u_e^i(E', r) + r^2 u_e^i(E, r) \frac{d}{dr} u_e^i(E', r) \right. \\
 &\quad \left. - r u_e^i(E', r) u_e^i(E, r) - r^2 u_e^i(E', r) \frac{d}{dr} u_e^i(E, r) \right\} dr \\
 &= f_i^2 u_e^i(E, f_i) u_e^i(E', f_i) \left\{ \frac{d}{dr} \ln u_e^i(E', r) - \frac{d}{dr} \ln u_e^i(E, r) \right\}_{r=f_i} \quad (18)
 \end{aligned}$$

Der Grenzübergang $E' \rightarrow E$

$$\begin{aligned}
 \lim_{E' \rightarrow E} \int_0^{f_i} r^2 u_e^i(E, r) u_e^i(E', r) dr &= \\
 &= \lim_{E' \rightarrow E} f_i^2 u_e^i(E, f_i) u_e^i(E', f_i) \frac{1}{E-E'} \left\{ \frac{d}{dr} \ln u_e^i(E', r) - \frac{d}{dr} \ln u_e^i(E, r) \right\}_{r=f_i}
 \end{aligned}$$

führt zu dem Ergebnis

$$1 = -f_i^2 u_e^i{}^2(E, f_i) \frac{d}{dE} \left[\frac{d}{dr} \ln u_e^i(E, r) \right]_{r=f_i}$$

$$\text{also} \quad \frac{1}{u_e^i{}^2(E, f_i)} = -f_i^2 \frac{d}{dE} \left[\frac{d}{dr} \ln u_e^i(E, r) \right]_{r=f_i}$$

Das heißt aber gerade (vgl. (10), (17))

$$G_{nn'}(E) = - \frac{d}{dE} f_{nn'}(E).$$

Damit sind die Gleichungen (13), (14) und (15) erfüllt, d. h. ϵ wird extremal für alle Werte E , die die Gleichung (16) erfüllen.

Die APW sind damit vollständig bestimmt. Es kann nun allerdings nicht angenommen werden, daß mit den durch Gleichung (16) gegebenen Energiewerten E schon alle Lösungen des Variationsverfah-

rens gefunden sind, denn es wurde bisher nur gezeigt, daß bei der angegebenen Wahl der Variationsparameter λ_{mln}^i und λ alle E-Werte, die die Gleichung (16) erfüllen, zu extremalem Energieerwartungswert führen. Dennoch ist eine Beschränkung auf diese Lösungen des Variationsverfahrens gerechtfertigt, da im folgenden gezeigt werden kann, daß alle APW zu gegebenem $|\vec{k} + \vec{k}_n|$, deren Energieparameter durch (16) bestimmt sind, ein vollständiges Orthogonalsystem bilden.

3.3 Ergebnis der ersten Variation

3.3.1 Die Matrixelemente $\langle \vec{k}_1 E_1 | H | \vec{k}_2 E_2 \rangle$ und $\langle \vec{k}_1 E_1 | \vec{k}_j E_j \rangle$

Zunächst werden die Matrixelemente des Einheits- und des Hamiltonoperators allgemein berechnet. Bei der Berechnung des Matrixelementes $\langle \vec{k}_1 E_1 | H | \vec{k}_2 E_2 \rangle$ kann die Rechnung zugrundegelegt werden, die zum Erwartungswert ϵ führte (vgl. 3.2.1). $\vec{k}_1$ und $\vec{k}_2$ stehen anstelle der Vektoren $\vec{k} + \vec{k}_{n1}$ bzw. $\vec{k} + \vec{k}_{n2}$, deren Beträge jetzt nicht mehr gleich sein müssen. $\vec{k}$ bestimmt einen Punkt in der ersten Brillouinzone, $\vec{k}_{n1}$ und $\vec{k}_{n2}$ sind reziproke Gittervektoren, deren Indizes $n1$ und $n2$ alle Werte der $\vec{k}$ -Vektoren durchlaufen, die durch die Gruppe von $\vec{k}$ auseinander erzeugt werden. Die Integration zerfällt wieder in drei Gebiete: 1. die Kugeln, 2. das Gebiet ω außerhalb der Kugeln und 3. die Kugelschalen um die Unstetigkeiten der Ableitungen der APW. Für den ersten Anteil kann man das Zwischenergebnis (5) verwenden, das für das Matrixelement $\langle \vec{k}_1 E_1 | H | \vec{k}_2 E_2 \rangle$ folgende Form hat

$$\begin{aligned} E_1 &= \sum_{n_1, n_2} c_{n_1}^* c_{n_2} \sum_{l, m, l'} a_{l, m, l'}^{i*} a_{l, m, l'}^i \int_0^{f_i} r^2 dr u_e^i(E_1, r) \times \\ &\quad \times \left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V_i(r) \right\} u_e^i(E_2, r) \\ &= \sum_{n_1, n_2} c_{n_1}^* c_{n_2} E_2 \sum_{l, m, l'} a_{l, m, l'}^{i*} a_{l, m, l'}^i \int_0^{f_i} r^2 u_e^i(E_1, r) u_e^i(E_2, r) dr \end{aligned}$$

Hier werden die Stetigkeitsbeziehungen (4) verwendet

$$\begin{aligned} E_1 &= (4\pi)^{-1} E_2 a_{01}^* a_{02} \sum_{n_1, n_2} c_{n_1}^* c_{n_2} \sum_{l, m, l'} \exp[-i(\vec{k}_{n_1} - \vec{k}_{n_2}) \cdot \vec{r}_i] \times \\ &\quad \times j_l(|\vec{k} + \vec{k}_{n_1}| r_i) j_{l'}(|\vec{k} + \vec{k}_{n_2}| r_i) Y_{lm}^* (\vec{k} + \vec{k}_{n_1}) Y_{l'm'} (\vec{k} + \vec{k}_{n_2}) \int_0^{f_i} r^2 \frac{u_e^i(E_1, r) u_e^i(E_2, r)}{u_e^i(E_1, r_i) u_e^i(E_2, r_i)} dr \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 = & 4\pi q_{01}^* q_{02} \sum_{u_1, u_2} C_{u_1}^* C_{u_2} \sum_{l_1} (2l_1 + 1) \exp \{ i(\vec{k}_{u_2} - \vec{k}_{u_1}) \vec{r}_1 \} p_l(u_1, u_2) \times \\ & \times \frac{j_l(\vec{k} + \vec{k}_{u_1} | p_1) j_l(\vec{k} + \vec{k}_{u_2} | p_1)}{q_l(E_1, p_1) q_l(E_2, p_1)} E_2 \int_0^{p_1} r^2 q_l^i(E_1, r) q_l^i(E_2, r) dr \end{aligned} \quad (19)$$

Das Integral wird mit (18) umgeformt

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 = & 4\pi q_{01}^* q_{02} \sum_{u_1, u_2} C_{u_1}^* C_{u_2} \sum_{l_1} (2l_1 + 1) \exp \{ i(\vec{k}_{u_2} - \vec{k}_{u_1}) \vec{r}_1 \} p_l(u_1, u_2) \times \\ & \times j_l(\vec{k} + \vec{k}_{u_1} | p_1) j_l(\vec{k} + \vec{k}_{u_2} | p_1) \frac{E_2}{E_1 - E_2} \left\{ \frac{d}{dr} \ln q_l^i(E_1, r) - \frac{d}{dr} \ln q_l^i(E_2, r) \right\} \Big|_{r=p_1} \end{aligned}$$

Der zweite Anteil zum Matrixelement ist identisch mit (7), nur müssen n und n' durch n_1 bzw. n_2 ersetzt werden:

$$\begin{aligned} \varepsilon_2 = & q_{01}^* q_{02} \sum_{u_1, u_2} C_{u_1}^* C_{u_2} \left\{ (V_0 + (\vec{k} + \vec{k}_{u_1})^2) q_l^i(\vec{k}_{u_1}, \vec{k}_{u_2}) \right. \\ & - \sum_{l_1} (V_0 + (\vec{k} + \vec{k}_{u_1})(\vec{k} + \vec{k}_{u_2})) \frac{4\pi}{|\vec{k}_{u_2} - \vec{k}_{u_1}|} p_1^2 j_{l_1}(|\vec{k}_{u_2} - \vec{k}_{u_1}| p_1) \exp \{ i(\vec{k}_{u_2} - \vec{k}_{u_1}) \vec{r}_1 \} \\ & \left. + \int_{\text{Kugeln}} \exp \{ -i(\vec{k} + \vec{k}_{u_1}) \vec{r} \} \frac{\partial}{\partial u_1} \exp \{ i(\vec{k} + \vec{k}_{u_2}) \vec{r} \} df \right\} \end{aligned}$$

Der dritte Anteil heit analog zu (8)

$$\begin{aligned} \varepsilon_3 = & 4\pi q_{01}^* q_{02} \sum_{u_1, u_2} C_{u_1}^* C_{u_2} \sum_{l_1} (2l_1 + 1) p_1^2 p_l(u_1, u_2) \times \\ & \times j_l(\vec{k} + \vec{k}_{u_1} | p_1) j_l(\vec{k} + \vec{k}_{u_2} | p_1) \exp \{ i(\vec{k}_{u_2} - \vec{k}_{u_1}) \vec{r}_1 \} \frac{\partial}{\partial r} \ln q_l(E_2, r) \Big|_{r=p_1} \\ & - q_{01}^* q_{02} \sum_{u_1, u_2} C_{u_1}^* C_{u_2} \int_{\text{Kugeln}} \exp \{ -i(\vec{k} + \vec{k}_{u_1}) \vec{r} \} \frac{\partial}{\partial u_1} \exp \{ i(\vec{k} + \vec{k}_{u_2}) \vec{r} \} df \end{aligned}$$

Die Oberflächenintegrale in ε_2 und ε_3 addieren sich zu Null.

ε_1 und ε_3 können dann zu einem symmetrischen Ausdruck zusammengefaßt werden, und es ergibt sich

$$\begin{aligned} \langle \vec{k}_1 E_1 | H | \vec{k}_2 E_2 \rangle = & q_{01}^* q_{02} \sum_{u_1, u_2} C_{u_1}^* C_{u_2} \left\{ (V_0 + (\vec{k} + \vec{k}_{u_1})^2) \delta_{\vec{k}_{u_1}, \vec{k}_{u_2}} \right. \\ & - (V_0 + (\vec{k} + \vec{k}_{u_1})(\vec{k} + \vec{k}_{u_2})) \frac{4\pi}{|\vec{k}_{u_2} - \vec{k}_{u_1}|} \sum_{l_1} p_1^2 j_{l_1}(|\vec{k}_{u_2} - \vec{k}_{u_1}| p_1) \exp \{ i(\vec{k}_{u_2} - \vec{k}_{u_1}) \vec{r}_1 \} \end{aligned}$$

$$+ 4\pi \sum_{\vec{r}_i} (2\ell+1) \rho_{\ell}(u_1, u_2) j_{\ell}(|\vec{k} + \vec{k}_{u_1}|r_i) j_{\ell}(|\vec{k} + \vec{k}_{u_2}|r_i) \exp\{i(\vec{k}_{u_2} - \vec{k}_{u_1}) \cdot \vec{r}_i\} \times \\ \times \frac{p_i^2}{E_1 - E_2} \left\{ E_1 \frac{d}{dr} u u_c^i(E_1, r) - E_2 \frac{d}{dr} u u_c^i(E_2, r) \right\}_{r=r_i}.$$

Mit den Abkürzungen (10) kann man schreiben

$$\langle \vec{k}_1 E_1 | H | \vec{k}_2 E_2 \rangle = \quad (20) \\ = q_{01}^* q_{02} \sum_{u_1, u_2} c_{u_1}^* c_{u_2} \left\{ E_{0 u_1 u_2} + \frac{1}{E_1 - E_2} (E_1 f_{u_1 u_2}(E_2) - E_2 f_{u_1 u_2}(E_1)) \right\}$$

Entsprechend berechnet man das Matrixelement

$$\langle \vec{k}_1 E_1 | \vec{k}_2 E_2 \rangle = q_{01}^* q_{02} \sum_{u_1, u_2} c_{u_1}^* c_{u_2} \left\{ u_1 \delta_{\vec{k}_1, \vec{k}_2} - \frac{4\pi}{|\vec{k}_{u_2} - \vec{k}_{u_1}|} \sum_i p_i^2 j_{\ell}(|\vec{k}_{u_2} - \vec{k}_{u_1}|r_i) \exp\{i(\vec{k}_{u_2} - \vec{k}_{u_1}) \cdot \vec{r}_i\} \right. \\ \left. + 4\pi \sum_{\vec{r}_i} (2\ell+1) \rho_{\ell}(u_1, u_2) j_{\ell}(|\vec{k} + \vec{k}_{u_1}|r_i) j_{\ell}(|\vec{k} + \vec{k}_{u_2}|r_i) \exp\{i(\vec{k}_{u_2} - \vec{k}_{u_1}) \cdot \vec{r}_i\} \times \right. \\ \left. \times \frac{p_i^2}{E_1 - E_2} \left\{ E_1 \frac{d}{dr} u u_c^i(E_1, r) - E_2 \frac{d}{dr} u u_c^i(E_2, r) \right\}_{r=r_i} \right\}$$

und mit den Abkürzungen (10) und (12)

$$\langle \vec{k}_1 E_1 | \vec{k}_2 E_2 \rangle = \quad (21) \\ = q_{01}^* q_{02} \sum_{u_1, u_2} c_{u_1}^* c_{u_2} \left\{ \omega_{u_1 u_2} + \frac{1}{E_1 - E_2} (f_{u_1 u_2}(E_2) - f_{u_1 u_2}(E_1)) \right\}$$

3.3.2 Orthogonalität der APW

Für zwei APW, deren k-Vektoren gleiche Beträge haben, folgt aus (20) unter Ausnutzung von (16)

$$\langle \vec{k} E_{\mu} | H | \vec{k} E_{\nu} \rangle = q_{0\mu}^* q_{0\nu} \sum_{u_{\mu}, u_{\nu}} c_{u_{\mu}}^* c_{u_{\nu}} \left\{ E_{0 u_{\mu} u_{\nu}} + \frac{1}{E_{\mu} - E_{\nu}} [E_{\mu} (E_{\nu} \omega_{u_{\mu} u_{\nu}} - E_{0 u_{\mu} u_{\nu}}) - E_{\nu} (E_{\mu} \omega_{u_{\mu} u_{\nu}} - E_{0 u_{\mu} u_{\nu}})] \right\} \\ = q_{0\mu}^* q_{0\nu} \sum_{u_{\mu}, u_{\nu}} c_{u_{\mu}}^* c_{u_{\nu}} \left\{ E_{0 u_{\mu} u_{\nu}} + \frac{1}{E_{\mu} - E_{\nu}} (E_{\nu} - E_{\mu}) E_{0 u_{\mu} u_{\nu}} \right\} = 0.$$

Mit Gleichung (9) sowie (4) und (17) ist

$$\langle \vec{k}E | H | \vec{k}E \rangle = \sum_{\mu\mu'} c_{\mu}^* c_{\mu'} q_0^* q_0 \{ E_{0\mu\mu'} + E G_{\mu\mu'}(E) + f_{\mu\mu'}(E) \}$$

und nach Umformung mit (16) und (11)

$$\begin{aligned} &= \sum_{\mu\mu'} c_{\mu}^* c_{\mu'} q_0^* q_0 E \{ \omega_{\mu\mu'} + G_{\mu\mu'}(E) \} \\ &= E \end{aligned}$$

also $\langle \vec{k}E_{\mu} | H | \vec{k}E_{\nu} \rangle = E_{\mu} \delta_{\mu\nu}.$

Aus (21) folgt mit (16)

$$\begin{aligned} \langle \vec{k}E_{\mu} | \vec{k}E_{\nu} \rangle &= \\ &= q_{0\mu}^* q_{0\nu} \sum_{\mu\mu'} c_{\mu\mu}^* c_{\mu\nu} \left\{ \omega_{\mu\mu'} + \frac{1}{E_{\mu} - E_{\nu}} (E_{\nu} \omega_{\mu\mu'} - E_{\mu} \omega_{\mu\mu'}) \right\} = 0 \end{aligned}$$

und bei Beachtung der Normierung (11)

$$\langle \vec{k}E_{\mu} | \vec{k}E_{\nu} \rangle = \delta_{\mu\nu}.$$

Aus der Symmetrie von (20) und (21) erkennt man sofort, daß die Matrixelemente bei Vertauschung der Funktionen in ihr konjugiert-Komplexes übergehen.

3.3.3 Vollständigkeit des Funktionssystems

Nun kann gezeigt werden, daß alle APW-Funktionen mit gleichem $|\vec{k} + \vec{k}_{\mu}|$ aber zu verschiedenen E-Werten, die nach (16) bestimmt sind, ein vollständiges Funktionssystem bilden. Dazu betrachtet man eine APW $\langle \vec{k}E |$, die nicht identisch verschwindet, und deren Parameter E Gleichung (16) nicht erfüllt. Die Vollständigkeit des Systems ist bewiesen, wenn dann folgende Behauptung gilt.

Behauptung:

$\langle \vec{k}E |$ ist unter den genannten Voraussetzungen nicht orthogonal auf allen APW, deren Parameterwerte E_{μ} die Gleichung (16) erfüllen.

Beweis:

Man nimmt an, daß

$$\langle \vec{k}E | \vec{k}E_{\mu} \rangle = 0$$

für alle E , die zu gegebenem $|\vec{k} + \vec{k}_\mu|$ die Gleichung (16) erfüllen. Es gilt mit Gleichung (21)

$$\langle \vec{k} E | \vec{k} E_\mu \rangle = a_0^* a_{\mu\mu} \sum_{n\mu\mu} c_n^* c_{\mu\mu} \left\{ \omega_{n\mu\mu} + \frac{1}{E - E_\mu} (f_{n\mu\mu}(E_\mu) - f_{n\mu\mu}(E)) \right\}$$

und mit (16)

$$\begin{aligned} &= a_0^* a_{\mu\mu} \sum_{n\mu\mu} c_n^* c_{\mu\mu} \left\{ \omega_{n\mu\mu} + \frac{1}{E - E_\mu} (E_\mu \omega_{n\mu\mu} - E \omega_{n\mu\mu} - f_{n\mu\mu}(E)) \right\} \\ &= a_0^* a_{\mu\mu} \sum_{n\mu\mu} c_n^* c_{\mu\mu} \left\{ E \omega_{n\mu\mu} - E \omega_{n\mu\mu} - f_{n\mu\mu}(E) \right\} \frac{1}{E - E_\mu}. \end{aligned}$$

Da E die Gleichung (16) nicht erfüllt und $a_{0\mu}$ wegen der Normierung (11) nicht verschwindet, kann dieser Ausdruck nur für $a_0^* = 0$ Null werden. Bei den bisher betrachteten Funktionen ist wegen der Normierung (11) $a_0 \neq 0$. Wegen (4) kann aber für den Fall $u_1(E, q_1) = 0$ a_0 verschwinden. Die APW ist dann nur in der Kugel i von Null verschieden und läßt sich schreiben

$$\psi = \sum_n c_n \sum_m a_{m\mu n}^i u_e^i(E, r) Y_{\ell m}(\vec{r}).$$

Die Koeffizienten $a_{m\mu n}^i$ können beliebige Werte annehmen, da sie durch Gleichung (4) nicht bestimmt werden. Mit dieser Funktion berechnet man

$$\begin{aligned} \langle \vec{k} E | \vec{k} E_\mu \rangle &= \int_{\text{Kugel } i} \sum_{n\mu\mu} c_n^* c_{\mu\mu} \sum_m a_{m\mu n}^{i*} u_e^i(E, r) Y_{\ell m}^*(\vec{r}) \times \\ &\quad \times \sum_{m'e'} a_{m'e'\mu\mu}^i u_e^i(E_\mu, r) Y_{\ell m'}(\vec{r}) d\vec{r} \\ &= \sum_{n\mu\mu} c_n^* c_{\mu\mu} \sum_m a_{m\mu n}^{i*} a_{m\mu\mu}^i \int_0^{r_i} r^2 u_e^i(E, r) u_e^i(E_\mu, r) dr \end{aligned}$$

und mit (18)

$$\begin{aligned} &= \sum_{n\mu\mu} \sum_m a_{m\mu n}^{i*} a_{m\mu\mu}^i \frac{p_i^2}{E - E_\mu} c_n^* c_{\mu\mu} \times \\ &\quad \times \left\{ u_e^i(E, p_i) \frac{d}{dr} u_e^i(E_\mu, r) \Big|_{r=p_i} - u_e^i(E_\mu, p_i) \frac{d}{dr} u_e^i(E, r) \Big|_{r=p_i} \right\} \end{aligned}$$

Der erste Term in der Klammer verschwindet wegen $u_1^i(E, q_1) = 0$. Der zweite ist entweder von Null verschieden, dann ist aber $\langle \vec{k} E | \vec{k} E_\mu \rangle \neq 0$, da ja die $a_{m\mu n}^i$ beliebige Werte annehmen können,

oder es gilt

$$\frac{d}{dr} \psi_i(E, r) \Big|_{r=r_0} = 0$$

dann ist aber die Funktion $\langle \vec{k} | E \rangle$ identisch Null im Widerspruch zur Voraussetzung. Die Funktionen $|\vec{k} E_\mu\rangle$ bilden also ein vollständiges Orthogonalsystem.

3.4 Das zweite Variationsverfahren (Ritz)

Die APW werden nun als Versuchsfunktionen verwendet, nach denen die Einelektronen-Wellenfunktion mit zunächst noch unbestimmten Koeffizienten entwickelt wird. Die Koeffizienten werden nach dem Ritzschen Variationsverfahren bestimmt. Der Ansatz für die Wellenfunktion Ψ aus Gleichung (1) lautet

$$\Psi(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_i b_i \psi_i(\vec{k}, \vec{r}).$$

Der Ausdruck

$$(\Psi(\vec{k}, \vec{r}), H - E, \Psi(\vec{k}, \vec{r}))$$

soll durch passende Wahl der b_i extremal werden, d. h. die Variation

$$\delta \{ (\Psi(\vec{k}, \vec{r}), H \Psi(\vec{k}, \vec{r})) - E (\Psi(\vec{k}, \vec{r}), \Psi(\vec{k}, \vec{r})) \} = 0.$$

Die Variation entspricht der Ableitung nach b_i und b_i^* , also

$$\frac{\partial}{\partial b_i} \left\{ \sum_{j,i} b_j^* b_i \{ (\psi_j, H \psi_i) - E (\psi_j, \psi_i) \} \right\} = 0$$

$$\sum_j b_j^* \{ (\psi_j, H \psi_i) - E (\psi_j, \psi_i) \} = 0.$$

Das lineare Gleichungssystem für die b_j^* hat nur dann eine nicht-triviale Lösung, wenn

$$\det | (\psi_j, H \psi_i) - E (\psi_j, \psi_i) | = 0. \quad (22)$$

Die Nullstellen dieser Determinante sind die genäherten Energieeigenwerte der Schrödinger-Gleichung (1) für das Einelektronen-Problem.

An dieser Stelle kann durch die Anwendung gruppentheoretischer Aussagen die Rechnung wesentlich vereinfacht werden.

Die Eigenfunktionen des Hamiltonoperators transformieren sich nach den irreduziblen Darstellungen der Symmetriegruppe des Hamiltonoperators. Nach den Auswahlregeln der Gruppentheorie [13] gilt für Matricelemente

$$(\gamma_{ei}^{(\mu)}, \gamma_{kj}^{(\nu)}) \sim \delta_{\mu\nu} \delta_{ij}$$

wobei $\phi_{ii}^{(\mu)}$ eine Eigenfunktion ist, die sich nach der i-ten Zeile der irreduziblen Darstellung $D^{(\mu)}$ transformiert, entsprechend gehört $\phi_{kj}^{(\nu)}$ zur j-ten Zeile der Darstellung $D^{(\nu)}$. l bzw. k zählen in festzulegender Reihenfolge die mehrfach im Spektrum auftretenden Darstellungen $D^{(\mu)}$ bzw. $D^{(\nu)}$ durch. Matricelemente sind also nur zwischen solchen Funktionen von Null verschieden, die sich nach der gleichen Zeile der gleichen Darstellung transformieren. Da der Hamiltonoperator H invariant ist gegen alle Operationen der Symmetriegruppe, ist auch $H\phi_{ki}^{(\mu)}$ eine Funktion, die sich nach der i-ten Zeile der Darstellung $D^{(\mu)}$ transformiert. Die Säkulardeterminante (22) zerfällt also immer in Faktoren der Gestalt

$$\det | (\gamma_{ei}^{(\mu)}, H\gamma_{ki}^{(\mu)}) - E(\gamma_{ei}^{(\mu)}, \gamma_{ki}^{(\mu)}) |$$

Man wird nach diesen Überlegungen gleich beim Ansatz der Wellenfunktion $\Psi(\vec{k}, \vec{r})$ bzw. schon beim Ansatz für die einzelnen Versuchsfunktionen die richtige Symmetrie wählen. Im Ansatz für die APW (3) werden deshalb die Koeffizienten c_n so bestimmt, daß die Funktionen $\phi(E, \vec{k}, \vec{r})$ Basisfunktionen zu den irreduziblen Darstellungen der Symmetriegruppe des Gitters sind.

4. Ausführung der APW-Methode

4.1 Das Potential

Bei der Integration der Differentialgleichung (2) wurde ein Potential $V(r)$ verwendet, das von Herman und Skillman 1963 veröffentlicht wurde [14]. In dieser Veröffentlichung sind die Potentiale, Eigenfunktionen und Energieeigenwerte aller Atome mit den Ordnungszahlen $Z = 2$ bis $Z = 103$ angegeben. Die Rechnungen beruhen auf den Hartree-Fock-Gleichungen, wobei das Austauschpotential in der Näherung von Slater [15] als gemittelttes Austauschpotential eines freien-Elektronen-Gases angenommen wurde. Mit einer Ladungsdichte q für die Elektronen ist dieses genäherte Austauschpotential

$$V^{as}(q) = -6 \left[\frac{3}{8\pi} |q| \right]^{1/3}$$

Die Wellenfunktionen wurden in dieser Rechnung in der Form

$$\phi_{n\ell m} = R_{n\ell}(r) Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi) \mu_s$$

angenommen, mit Spinfunktionen μ_s und Kugelfunktionen $Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi)$. Die $R_{n\ell}(r)$ sind Lösungen der radialen Hartree-Fock-Gleichung

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) - E_{n\ell} \right\} (r R_{n\ell}(r)) = 0$$

mit den Randbedingungen $R_{n\ell} \rightarrow 0$ für $r \rightarrow 0$ und $r \rightarrow \infty$, die im Gegensatz zu dem entsprechenden Problem in 1. zu diskreten Energiewerten $E_{n\ell}$ führen. Das Potential $V(r)$ ist dann in der Slater-schen Näherung

$$V(r) = -\frac{Z^2}{r} - \frac{Z}{r} \int_0^r \sigma(t) dt - 2 \int_r^\infty \sigma(t) \frac{dt}{t} - 6 \left[-\frac{3}{8\pi} \rho(r) \right]^{1/3}$$

Dabei ist Z die Kernladungszahl und $q(r)$ die sphärisch gemittelte Ladungsdichte der Elektronen beider Spinrichtungen. Diese gemittelte Ladungsdichte ist gegeben durch

$$\rho(r) = (4\pi r^2)^{-1} \sigma(r) ; \quad \sigma(r) = - \sum_{n\ell} \omega_{n\ell} (r R_{n\ell}(r))^2,$$

wobei $\omega_{n\ell}$ die Besetzungszahl der durch die Quantenzahlen n, ℓ bestimmten Bahn ist. Die Funktionen $rR_{n\ell}(r)$ sind auf 1 normiert. Zu bemerken ist, daß durch die Berücksichtigung beider Spinrichtungen in den Ladungsdichten das Potential den Spin enthält, daß aber in der Durchführung der APW-Methode der Spin nicht berücksichtigt wurde. Tabelle 4 enthält die numerischen Werte des Po-

tentials von Herman und Skillman für Zn und S in der Form $-\frac{r}{2Z}V(r)$, wie es bei der Integration der radialen Schrödinger-Gleichung (2) verwendet wurde. Die Schrittweite zwischen den einzelnen Werten verdoppelt sich nach jeweils zehn Schritten. Für die Rechnung wurden die Potentialwerte linear interpoliert, um die Integration in äquidistanten Schritten durchführen zu können. Eine Vergleichsrechnung mit dem interpolierten Zinkpotential für die 4s-Funktion ($E = -0.618$ ryd) ergab eine sehr gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen von [14] für diese Funktion.

4.2 Integration der radialen Schrödinger-Gleichung

Die numerische Integration von Gleichung (2) wurde mit Hilfe des Integrationsverfahrens von Noumerov [16] durchgeführt, das für die Integration von Differentialgleichungen der Form

$$\frac{d^2P}{dr^2} = g(r) \cdot P(r)$$

geeignet ist. Man unterteilt r äquidistant und entwickelt $P(r)$ an der Stelle r_{n+1} in eine Taylorreihe nach $P(r)$ an der Stelle r_n

$$P(r_{n+1}) = P_{n+1} = P_n + h P'_n + \frac{h^2}{2!} P''_n + \frac{h^3}{3!} P'''_n + \frac{h^4}{4!} P^{(4)}_n + \dots$$

wobei $h = r_{n+1} - r_n$ die Schrittweite angibt. Diese Entwicklung wird zweimal differenziert

$$P''_{n+1} = P''_n + h P'''_n + \frac{h^2}{2!} P^{(4)}_n + \frac{h^3}{3!} P^{(5)}_n + \frac{h^4}{4!} P^{(6)}_n + \dots$$

Mit diesen Taylorreihen wird der Ausdruck

$$Y_{n+1} = P_{n+1} - \frac{h^2}{12} P''_{n+1}$$

gebildet

$$Y_{n+1} = P_n + h P'_n + \frac{5h^2}{12} P''_n + \frac{h^3}{12} P'''_n - \frac{h^4}{180} P^{(4)}_n - \frac{h^5}{480} P^{(5)}_n + \dots$$

Y_{n-1} ergibt sich, wenn man h durch $-h$ ersetzt. Nun wird die zweite Differenz von y an der Stelle r_n gebildet

$$\begin{aligned}\delta^2 Y_n &= (Y_{n+1} - Y_n) - (Y_n - Y_{n-1}) \\ &= Y_{n+1} - 2Y_n + Y_{n-1} = h^2 P_n'' - \frac{h^6}{240} P_n^{(6)} + \dots\end{aligned}$$

Die Schrittweite h kann so klein gewählt werden, daß die Beschränkung auf die Gleichung

$$\delta^2 Y_n = h^2 P_n''$$

zulässig ist. Mit $P_n'' = g_n \cdot P_n$, $g_n = g(r_n)$

folgt $\delta^2 y_n = h^2 \cdot g_n \cdot P_n$

und mit $y_n = P_n - \frac{h^2}{12} \cdot P_n'' = P_n (1 - \frac{h^2}{12} \cdot g_n)$

$$\delta^2 y_n = h^2 \cdot g_n \cdot (1 - g_n \cdot \frac{h^2}{12})^{-1} \cdot y_n$$

oder mit $u_n = g_n \cdot \frac{h^2}{12} \cdot (1 - g_n \cdot \frac{h^2}{12})^{-1}$

ergibt sich $\delta^2 y_n = 12 \cdot u_n \cdot y_n$

d. h. $y_{n+1} = (2 + 12 \cdot u_n) \cdot y_n - y_{n-1}$.

Bei Kenntnis von zwei Anfangswerten y_0 und y_1 kann nach diesem Verfahren die Differentialgleichung (2) schrittweise integriert werden. Zur Erfüllung der Randbedingung $u_1(E,0) = 0$ wird y_0 immer gleich Null gewählt. Die Wahl von y_1 ist frei, da die Funktion $P_1(r)$ anschließend normiert wird (vgl. (11)). y_1 wurde in der Rechnung gleich $0.0001 \cdot 0.1^{1+1}$ gesetzt, um mit Rücksicht auf den Verlauf von

$$P_1 \sim r^{1+1} \quad \text{für } r \rightarrow 0$$

im Laufe der Rechnung keine zu großen Zahlen zu erhalten (die IBM-7090 rechnet nur mit Zahlen $< 10^{38}$). Das Programm für die Integration der Differentialgleichung (2) nach dem Noumerov-Verfahren ist im Anhang der Arbeit abgedruckt. Die Schrittweiten h betragen bei der Integration mit dem Zinkpotential $h = 0.0028493 r_0$ und bei der Integration mit dem Schwefelpotential $h = 0.0035135 r_0$. Bei maximal 752 Integrationsschritten

(für Zink) - 652 Integrationsschritte bei Schwefel - benötigte das Programm zur Berechnung einer logarithmischen Ableitung und des zugehörigen Funktionswertes $u_1(E, q_1)$ etwa 0.5 sec. Abbildung 3 zeigt den Verlauf von $u_1(E, q_1)$ für $l = 0, 1, 2$ und beide Atomsorten.

4.3 Symmetrisierte Linearkombinationen ebener Wellen

Nach den Überlegungen in 3.4 sollen die Ansätze für die APW so gewählt werden, daß sie sich wie Basisfunktionen der irreduziblen Darstellungen der Gruppe des $\vec{k}$ -Vektors transformieren. Dabei muß der symmetrische Ansatz entweder nur in den Atomkugeln oder nur im Gebiet mit konstantem Potential gemacht werden, denn durch den stetigen Anschluß zwischen den Teilbereichen hat die Wellenfunktion dann in der ganzen Einheitszelle die gewünschten Symmetrieeigenschaften.

Die Näherungslösung der Schrödinger-Gleichung für freie Elektronen ist eine einfache Methode bei der Berechnung symmetrisierter Linearkombinationen ebener Wellen. Für ein konstantes Potential $V(r)$, das zur Vereinfachung identisch verschwinden soll, lautet (1)

$$(-\nabla^2 - E)\Psi = 0.$$

Ψ ist eine Blochfunktion mit dem gitterperiodischen Anteil $\exp(-i\vec{l}\vec{B}\vec{r})$. $\vec{l} = (l_1, l_2, l_3)$ ist ein Vektor mit ganzzahligen Komponenten und B die Matrix der Basisvektoren des reziproken Gitters. Für das kubisch-flächenzentrierte Gitter gilt

$$B = \frac{2\pi}{a} \begin{pmatrix} -1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 \end{pmatrix}$$

Die Energieeigenwerte der freien Elektronen im kfz-Gitter sind dann

$$E = |\vec{k} - \vec{l}B|^2 \\ = \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2 \{(\xi + l_1 - l_2 - l_3)^2 + (\eta - l_1 + l_2 - l_3)^2 + (\zeta - l_1 - l_2 + l_3)^2\}.$$

$\vec{k} = \frac{2\pi}{a}(\xi, \eta, \zeta)$ bezeichnet einen Punkt in der ersten Brillouinzone. Abbildung 4 zeigt die Eigenwerte der freien Elektronen im kfz-Gitter. Entsprechend der hohen Symmetrie dieses Gitters (die Punktgruppe O_h enthält 48 Operationen) treten hohe Entartungen

auf, die beim Übergang zur Punktgruppe T_d des Zinkblendegitters zum Teil aufspalten. Da das Zinkblendegitter als Gitter mit Basis dieselbe B-Matrix hat wie das zugehörige Bravaisgitter, folgt die Aufspaltung der Entartungen erst durch eine Störungsrechnung mit einem Potential, das die Symmetrie des Zinkblendegitters hat. Die symmetrisierten Linearkombinationen ebener Wellen für das Zinkblendegitter findet man schließlich unter Ausnutzung der Charaktertafeln bzw. aus dem Transformationsverhalten der einzelnen Basisfunktionen, wie es in Tabelle 1 angegeben ist. Die entarteten ebenen Wellen der oben beschriebenen Näherung werden mit unbestimmten Koeffizienten c_n superponiert und entsprechendden Symmetrieeoperationen transformiert. Aus dem nach Tabelle 1 geforderten Transformationsverhalten ergibt sich ein Koeffizientenvergleich zur Bestimmung der c_n .

Zwei Beispiele sollen zeigen, daß auch schon einfache Symmetrieüberlegungen zu den richtigen Linearkombinationen führen. Im Punkt Γ ($\vec{k} = (000)$) von Fig. 4 gehört der unterste Term zum Vektor $\vec{k}_n = (000)$, d. h. zur ebenen Welle $\psi = \text{const}$, die offenbar gegenüber allen Symmetrieeoperationen invariant und demzufolge Basisfunktion zur Darstellung Γ_1 ist. Der zweite Term in Γ ist Eigenwert zu acht ebenen Wellen mit den $\vec{k}$ -Vektoren

$$\begin{aligned} & (111), (1\bar{1}\bar{1}), (\bar{1}1\bar{1}), (\bar{1}\bar{1}1) \\ & (\bar{1}\bar{1}\bar{1}), (\bar{1}11), (1\bar{1}1), (11\bar{1}). \end{aligned}$$

Die Punktgruppe T_d des Zinkblendegitters enthält alle Operationen, die ein Tetraeder invariant lassen. Man erkennt, daß die ersten vier Vektoren ein Tetraeder aufspannen, ebenso die restlichen vier Vektoren. Diese je vier Vektoren transformieren sich also untereinander. Hier erübrigt sich die Störungsrechnung, um die Entartung des k_{FZ} -Gitters aufzuspalten. Addiert man nun die vier zusammengehörenden ebenen Wellen, so transformiert sich die resultierende Funktion nach der Darstellung Γ_1 . Schließlich ergibt sich bei der Superposition der vier ebenen Wellen mit den Vorzeichen $++--$, $+-+-$, $+-+-$ eine Basis zur dreidimensionalen Darstellung Γ_{15} . Die Tabellen 5 ... 8 enthalten die Koeffizienten zur Bildung der symmetrisierten Linearkombinationen ebener Wellen für alle Darstellungen, deren Energieeigenwerte berechnet wurden.

4.4 Erstes Variationsverfahren

Die Variation des Energieerwartungswertes in 3.2.2 ergab als Bestimmungsgleichung (16) für den Parameter E der symmetrisierten APW

$$F(E) := \sum_{nn'} C_n^* C_{n'} (E_{0nn'} + f_{nn'}(E) - E \omega_{nn'}) = 0$$

Diese Gleichung wird numerisch gelöst, indem man die Nullstellen von $F(E)$ aufsucht. $E_{0nn'}$ und $\omega_{nn'}$ sind nicht von E abhängig. Die E-Abhängigkeit von

$$f_{nn'}(E) = 4\pi \sum_{\vec{e}_i} p_i^2 (2l+1) p_e(u_{nl}) \big|_{r_i}^2 (\vec{k} + \vec{k}_n / p_i) \exp\{i(\vec{k}_n - \vec{k}_n') \cdot \vec{r}_i\} \frac{\partial}{\partial r} u_{nl}(E, r) \big|_{r=p_i}$$

kommt von den logarithmischen Ableitungen der Radiallösungen. Für $u_1(E, q_1) = 0$ werden die logarithmischen Ableitungen und damit $f_{nn'}(E)$ und $F(E)$ singulär. Zwischen zwei Singularitäten liegt genau eine Nullstelle von $F(E)$, da wegen

$$\frac{d}{dE} \left[\frac{\partial}{\partial r} u_{nl}(E, r) \right]_{r=p_i} = - (p_i^2 u_{nl}(E, p_i))^{-1}$$

die logarithmischen Ableitungen monoton fallende Funktionen von E sind und deshalb $F(E)$ eine monoton wachsende oder fallende Funktion von E ist, je nach dem Vorzeichen der Legendre-Polynome. Die Kenntnis der Indizes i und l, für die $u_1(E, q_1) = 0$, erlaubt eine bedingte Zuordnung der Nullstellen von (16) zu den Atomzuständen der beteiligten Atome. Die Einschränkung dieser Zuordnung folgt aus der Tatsache, daß an den Nullstellen von (16) durch die l-Summation immer eine Mischung verschiedener Zustände erfolgt. Die Mischung ist dabei um so stärker, je weiter die Nullstelle von den Polen entfernt ist.

Die Lage der Singularitäten wird durch Interpolation aus den Ergebnissen der Integration von Gleichung (2) gewonnen. Zur Ermittlung der Nullstelle von $F(E)$ zwischen zwei Singularitäten wird ein Interpolationsverfahren verwendet. Die im beiliegenden Programm durchgeführte Rechnung verläuft wie folgt.

Da bei der Interpolation der Singularitäten eine Rechenungenauigkeit von etwa 10^{-5} ryd auftritt, beginnt man die Rechnung mit einem Energiewert, der um 10^{-4} ryd höher liegt, als der linke Pol und mit einem Energiewert, der um 10^{-4} ryd niedriger liegt, als der rechte Pol. Im Programm sind diese Werte mit GRU bzw.

GRO bezeichnet. Haben die zu diesen Energiewerten berechneten $F(E)$ gleiche Vorzeichen, dann liegt die Nullstelle von $F(E)$ so nahe an einem Pol, daß ein $u_1(E, q_1) \approx 0$ ist und die zugehörige APW nicht in der Entwicklung verwendet wird (s. 3.3.3). Bei entgegengesetztem Vorzeichen der beiden $F(E)$ -Werte wird beim nächsten Schritt $F(E)$ an einer Stelle berechnet, die auf der Mitte zwischen den Polen liegt (Statement 165). Dadurch spart man, wenn die Nullstelle von $F(E)$ sehr nahe an einem der beiden Anfangswerte liegt, einige Schritte bei der regula falsi (s. u.). Nun wird zwischen den beiden Energiewerten, zwischen denen der Vorzeichenwechsel von $F(E)$ auftritt - also rechts oder links von der Mitte - mit der regula falsi weitergerechnet, bis $F(E)$ einen vorgegebenen Grenzwert (GRNZ) unterschreitet. Mit $GRNZ = 1$ wurde bei sieben Interpolationsschritten eine Genauigkeit der Nullstellen von 10^{-2} ryd erzielt. Bei den meisten Nullstellen waren aber mehr als sieben Interpolationsschritte nötig, demzufolge ist auch die Genauigkeit der Energiewerte größer. Die Berechnung einer Nullstelle dauert nach dem beiliegenden Programm weniger als 0.1 sec.

4.5 Zweites Variationsverfahren

Das Ergebnis der in 4.3 und 4.4 beschriebenen Rechnungen sind die APW-Funktionen, die nach 3.4 im Ritzschen Variationsverfahren als Entwicklungsfunktionen für die Eielektronen-Wellenfunktionen verwendet werden. Im letzten Teil der Rechnung werden die Matrixelemente $S_{ij} = \langle \vec{k}_i E_i | \vec{k}_j E_j \rangle$ bzw. $H_{ij} = \langle \vec{k}_i E_i | H | \vec{k}_j E_j \rangle$ und die Determinanten $\det | H_{ij} - ES_{ij} |$ berechnet, deren Nullstellen die gesuchten Eigenwerte sind. Für diese Rechnung wurde das im Anhang beigelegte Programm geschrieben, das hier kurz erläutert wird.

Die einzelne symmetrisierte APW ist durch einen nach Gleichung (16) in 4.4 berechneten Energiewert ($E(M)$), eine Anzahl ($IK(M)$) K-Vektoren ($CK(K, J, M)$) und die Symmetriekoeffizienten c_n ($AO(K, M)$) bestimmt. Im Verlaufe der Rechnung werden folgende Werte gebraucht:

der Betrag des Wellenvektors $\vec{k}_1$ (BEK(IE))
 die Besselfunktionen $j_1(|\vec{k} + \vec{k}_n| q_1)$ (BES(L, IE, KO))

die logarithmischen Ableitungen und die Funktionswerte $u_l(E, q_l)$ ($DU(I, L, KO)$, $U(I, L, KO)$) und die Legendre-Polynome $P_l(n, n')$ ($P(L)$).

Die sphärischen Besselfunktionen werden nach der Rekursionsformel

$$j_l(x) = \frac{2l-1}{x} j_{l-1}(x) - j_{l-2}(x)$$

berechnet [17]. Wegen $\sum_l \Sigma(2l+1) j_l^2(x) = 1$ bestimmen die Besselfunktionen die Konvergenz der Ausdrücke, in denen l -Summen auftreten. Für die in dieser Rechnung verwendeten Argumente der Besselfunktionen war eine Summation bis $l = 10$ völlig ausreichend. Bei kleinen Argumenten wirkt sich allerdings die Rechenungenauigkeit der IBM-7090 (acht Dezimalstellen) in der Weise aus, daß mit wachsendem l die Funktionswerte j_l wieder größer werden und die Summe $\sum_l \Sigma(2l+1) j_l^2(x)$ divergiert. In diesen Fällen wird die l -Summation nur so weit durchgeführt, daß der Ausdruck $\sum_l \Sigma(2l+1) j_l^2(x)$ gerade kleiner als 1 bleibt. Das führte bei den kleinsten k -Vektoren zu einer Beschränkung der Summation bis $l = 4$.

Die Berechnung der logarithmischen Ableitungen und Funktionswerte $u_l(E, q_l)$ für die eingelesenen Energiewerte $E(M)$ der APW erfolgt nach dem in 4.2 beschriebenen Noumerov-Verfahren.

Für die Legendre-Polynome wird die Rekursionsformel

$$P_l(x) = \frac{2l-1}{l} x P_{l-1}(x) - \frac{l-1}{l} P_{l-2}(x)$$

verwendet [17].

Die Matrixelemente werden entsprechend den Formeln (20) und (21) berechnet. Wegen der Hermitizität der Matrizen S_{ij} und H_{ij} werden nur die Elemente mit $i \leq j$ berechnet und danach $S_{ji} = S_{ij}^*$ bzw. $H_{ji} = H_{ij}^*$ gesetzt. Außerdem wird die Normierung $S_{ii} = 1$ vorgenommen, und alle Matrixelemente $< 10^{-6}$ werden gleich Null gesetzt, was im Rahmen der Rechengenauigkeit erlaubt ist.

In 3.3.2 konnte gezeigt werden, daß alle APW mit gleichen $\vec{k}$ -Vektoren aber zu verschiedenen E -Werten orthogonal zueinander sind. Für APW mit verschiedenen $\vec{k}$ -Vektoren läßt sich keine solche Beziehung errechnen. Bei der Berechnung der Matrixelemente ergaben sich nun Werte S_{ij} mit APW zu verschiedenen $\vec{k}$ -Vektoren, die un-

gefähr 1 waren. Diese lineare Abhängigkeit zwischen verschiedenen APW führte zu sehr kleinen Determinantenwerten bzw. zu identisch verschwindenden Determinanten. Die Überlegung, daß bei einem so großen Überlappintegral zweier verschiedener APW, d. h. wegen der linearen Abhängigkeit dieser Funktionen, nur eine der beiden Funktionen in der Entwicklung benötigt wird, führte zu der Einschränkung, daß alle APW, für die ein $|S_{ij}| > 0.9$ ist, in der Entwicklung nachträglich gestrichen werden. Der Wert 0.9 wird genommen, weil die Überlappintegrale im allgemeinen entweder < 0.95 oder > 0.85 waren.

Die Nullstellen der Determinante $\det|H_{ij} - ES_{ij}|$ werden aus dem Verlauf der Determinante in Abhängigkeit von E bestimmt. Dabei wird ein Bibliotheksprogramm zur Berechnung der Determinante und des Eigenvektors einer komplexen Matrix verwendet (Programm-bibliothek des DRZ CL DET2). Dieses Programm wird im Programm zur Berechnung der Matrixelemente durch das Statement CALL HIL aufgerufen. Zuvor müssen jedoch die Ausdrücke $H_{ij} - ES_{ij}$ (DET(J)) berechnet und in einer durch das Bibliotheksprogramm vorgeschriebenen Weise angeordnet werden. Die Determinante (Realteil DR, Imaginärteil DI) wird für äquidistante E berechnet. Bei einem Vorzeichenwechsel von DR wird die Determinante für einen interpolierten Zwischenwert von E berechnet und der Eigenvektor ausgedruckt. Wegen der Hermitizität der Matrizen S_{ij} und H_{ij} muß die Determinante reell sein. Das Verhältnis DR zu DI war in allen Rechnungen $> 10^4$.

Die zur Berechnung der Eigenwerte einer Darstellung benötigte Zeit hängt von der Zahl der Entwicklungsfunktionen ab. Die Zeit zur Berechnung eines Matrixelementes kann mit 1 sec abgeschätzt werden, die Berechnung einer n -reihigen Determinante dauert etwa $0.1 n^3$ msec. Um die Abhängigkeit der Determinante von E und damit die Nullstellen der Determinante zu finden, wurden jeweils 80 - 100 Determinanten zu äquidistanten E -Werten ($DXE = 0.03$ ryd) im Bereich -1.5 ryd bis 1.0 ryd berechnet. Es ergibt sich daraus für eine Entwicklung mit 30 APW eine Rechendauer zur Bestimmung der Eigenwerte von 15 - 20 min.

5. Ergebnisse der APW-Methode für kubisches ZnS

5.1 Die Bandstruktur

Um einen Überblick über die Bandstruktur von kubischem ZnS zu erhalten, wurden die Energieterme der Punkte Γ , X, L, W und von je zwei Punkten auf der Δ -, Δ' - und Σ -Achse berechnet. Die Tabellen 9 und 10 enthalten die Ergebnisse für das Valenzband und die untersten Leitungsbänder. Die Abbildung 5 gibt die auf Grund dieser Ergebnisse gezeichnete Bandstruktur wieder. Bei der Zeichnung wurden außerdem die Ergebnisse von Parmenter [12] verwendet, die den nach gruppentheoretischen Überlegungen ermittelten Verlauf der Energiebänder in der Nähe von Punkten hoher Symmetrie angeben. Danach müssen alle Energiebänder in den Punkten Γ , X, L und W horizontale Tangente haben, während die Bänder der Σ -Achse nicht mit verschwindender Steigung in den Endpunkt der Achse einmünden müssen. Die Ergebnisse stimmen mit den Verträglichkeitsbeziehungen zwischen Darstellungen in Symmetriepunkten und auf den Achsen überein. Die Verträglichkeitsrelationen sind ebenfalls der Arbeit von Parmenter [12] entnommen und in Tabelle 3 wiedergegeben.

Die Lage der verbotenen Zone ergibt sich aus der Zahl der Valenzelektronen der Gitteratome. Das sind - ohne Berücksichtigung des Spins - vom S-Atom ein 3s- und zwei 3p-Elektronen, sowie vom Zn-Atom ein 4s-Elektron, also insgesamt vier Elektronen. Wegen der in 4.4 erwähnten Möglichkeit, die symmetrisierten APW den Atomzuständen der Gitteratome zuzuordnen, kann man aus dem Eigenvektor, der zu jeder Nullstelle der Determinante berechnet wurde, die Anteile der Atomzustände an jedem Energieterm abschätzen. Bei den in Tabelle 9 angegebenen Energiewerten für Γ , L und X sind die Anteile von Zn und S für $l = 0, 1, 2$ an dem auf 1 normierten Eigenvektor angegeben. Das unterste Band wird danach von den s-Elektronen des Zn- und S-Atoms gebildet. Die nächsthöheren Terme (Γ_{12} und Γ_{15} in Γ) entsprechen offenbar den 3d-Elektronen des Zn-Atoms. Das nächste Band (Γ_{15} in Γ) hat ausgeprägten p-Charakter und kann den 3p-Elektronen des S-Atoms zugeordnet werden. Die Terme Γ_1 und Γ_{15} enthalten also gerade die Valenzelektronen der Atome des Gitters. Darüber liegt die verbotene Zone. Erstaunlich sind die 3d-Bänder innerhalb des Valenzbandes, da die 3d-Elektronen zum abgeschlossenen Rumpf

des Zink-Atoms gehören. Vergleicht man jedoch die Ergebnisse mit den Eigenwerten der Atome [14]

$$\begin{aligned} \text{Zn : } 3d \quad E &= -1.258 \text{ ryd} \\ 4s \quad E &= -0.681 \text{ ryd} \\ \text{S : } 3s \quad E &= -1.530 \text{ ryd} \\ 3p \quad E &= -0.756 \text{ ryd} \end{aligned}$$

wo die 3d-Elektronen von Zn energetisch über den 3s-Elektronen von S liegen, so läßt sich die Lage der 3d-Bänder aus der Beziehung zwischen Atomzuständen und APW-Funktionen verstehen.

In L und besonders in X vermißt man die s-Elektronen des Zn-Atoms. Außerdem kann aus Symmetriegründen (vgl. 5.2) an der Besetzung des Γ_{15} -Terms im Valenzband außer den 3p-Elektronen von S kein s-Elektron als drittes Elektron beteiligt sein. Diese Schwierigkeiten treten aber nur auf, wenn man die Zuordnung zwischen Atomzuständen und APW-Funktionen überinterpretiert, was man nach den Überlegungen in 4.4 nicht tun sollte. Die Mischung der Atomzustände in der l-Summe von (16) läßt also nur eine ungefähre Identifizierung der Bänder mit den Valenzelektronen der Atome zu.

Die in Abbildung 5 gezeigte Bandstruktur des kubischen ZnS befindet sich in guter qualitativer Übereinstimmung mit den bekannten Bandstrukturen der Halbleiter mit Diamant- und Zinkblendestruktur, bei denen die Valenzbänder immer ein Γ_1 und ein Γ_{15} (Γ_{25}' bei Diamantgitter) und das Leitungsband Γ_1 oder Γ_{15} ist. Allerdings ist bei diesen bekannten Bandstrukturen das Valenzbandmaximum stets in Γ ausgebildet, während es nach den vorliegenden Ergebnissen für kubisches ZnS in der Nähe von Γ auf der Δ -Achse liegen muß.

Zum Verständnis der Ergebnisse und zur Einschätzung der APW-Methode wird im folgenden Abschnitt die Konvergenz der einzelnen Energieterme diskutiert.

5.2 Die Konvergenz der Terme

Die Genauigkeit der Energieterme hängt von der Anzahl der Entwicklungsfunktionen im Ansatz für das Ritzsche Variationsverfahren ab. Die Anzahl der Funktionen ist indessen kein so gutes Maß für die Genauigkeit der Terme wie der maximale Betrag $|\vec{k} + \vec{k}_n|$ der

Wellenvektoren, die bei der Entwicklung der Wellenfunktion nach ebenen Wellen im Gebiet außerhalb der Kugel berücksichtigt werden. Die Anzahl der möglichen Entwicklungsfunktionen ist zunächst einmal bestimmt durch die Zahl der Lösungen von Gleichung (16), die zu gegebenem $|\vec{k}+\vec{k}_n|$ berücksichtigt werden sollen. In der vorliegenden Rechnung wurden die den vier Valenzelektronen der Gitteratome entsprechenden Energien verwendet, außerdem die 3d-Elektronen des Zinkatoms und die beiden tiefsten angeregten Zustände beider Atome, entsprechend den 3d- und 4s-Elektronen von S bzw. den 4p- und 4d-Elektronen von Zn. Maximal sind das acht Entwicklungsfunktionen zu jedem Kranz von $\vec{k}$ -Vektoren mit gleichem Betrag. In den Punkten hoher Symmetrie verringert sich diese Zahl dadurch, daß die Zerlegung der Darstellungen der vollen Drehgruppe, die durch die Quantenzahl 1 gekennzeichnet sind, nach den irreduziblen Darstellungen der jeweiligen Gruppe des $\vec{k}$ -Vektors nicht immer alle irreduziblen Darstellungen enthält. Es gelten folgende Verträglichkeiten zwischen den Darstellungen der Drehgruppe und den Darstellungen der Gruppe des $\vec{k}$ -Vektors:

$l = 0$	Γ_1	A_1	Σ_1	Δ_1
$l = 1$	Γ_{15}	A_1, A_3	$2\Sigma_1, \Sigma_2$	$\Delta_1, \Delta_3 + \Delta_4$
$l = 2$	Γ_{12}, Γ_{15}	$A_1, 2A_3$	$3\Sigma_1, 2\Sigma_2$	$2\Delta_1, \Delta_2, \Delta_3 + \Delta_4$

Eine Funktion mit Γ_1 -Symmetrie läßt sich danach nicht durch p-Funktionen ($l = 1$) oder d-Funktionen ($l = 2$) darstellen. Von den acht Entwicklungsfunktionen bleiben in diesem Falle nur drei übrig. Diese Überlegung zeigt, daß es zweckmäßig war, im Ansatz (3) für die Versuchsfunktionen gleich die richtige Symmetrie zu wählen.

Der entscheidende Faktor für die Anzahl der Entwicklungsfunktionen ist nun die Zahl der $\vec{k}$ -Vektoren mit verschiedenen Beträgen $|\vec{k}+\vec{k}_n|$. Pratt und Conklin [9] geben in den Rechnungen an PbTe an, daß bei Berücksichtigung aller Funktionen mit $|\vec{k}+\vec{k}_n| \leq \frac{2\pi}{a}\sqrt{20}$ eine sehr gute Konvergenz erreicht wird. Aus der Tabelle 5 entnimmt man, daß bei der Berücksichtigung aller Entwicklungsfunktionen einschließlich derjenigen zu $|\vec{k}+\vec{k}_n| = \frac{2\pi}{a}\sqrt{12}$, das sind neun Kränze von $\vec{k}$ -Vektoren, die Entwicklung für die Darstellung

Γ_1 27 Funktionen enthält. Davon bleiben in der Rechnung nach der Einschränkung $S_{ij} \leq 0.9$ in 4.5 noch 19 Funktionen übrig. Bei der Darstellung Γ_{15} wurden 38 Funktionen verwendet, von denen 12 durch die Einschränkung $S_{ij} \leq 0.9$ ausgeschieden wurden. Die Ergebnisse der Konvergenzrechnung sind in Tabelle 11 angegeben. Die Konvergenz für Γ_1 ist sehr gut. Für Γ_{15} ist besonders für die Valenzbandkante die Zahl der Entwicklungsfunktionen noch zu klein (s. o.).

Die Zahl der möglichen Entwicklungsfunktionen nimmt auf den Symmetrieachsen im Vergleich zum Punkt Γ stark zu, da wegen der geringeren Symmetrie der Entartungsgrad der ebenen Wellen kleiner wird, also mehr Kränze von $\vec{K}$ -Vektoren auftreten. Auf den Achsen wurden deshalb nur K -Vektoren mit $|\vec{k} + \vec{K}_n| \leq \frac{2\pi}{a}\sqrt{9}$ verwendet, da das Programm wegen der Kapazität der IBM-7090 nur Entwicklungen mit höchstens 50 Funktionen vorsieht und außerdem eine Rechnung mit einer größeren Zahl von Entwicklungsfunktionen zeitlich sehr aufwendig wird (die Zeit zur Berechnung der Matrixelemente ist $\sim n^2$ und die zur Berechnung der Determinanten $\sim n^3$).

Abbildung 5 enthält die Ergebnisse der Rechnungen, bei denen alle Funktionen bis $|\vec{k} + \vec{K}_n| \leq \frac{2\pi}{a}\sqrt{9}$ berücksichtigt wurden.

Die Ergebnisse der Konvergenzrechnung lassen die Annahme zu, daß sich das Gesamtbild der Bandstruktur bei einer größeren Anzahl von Entwicklungsfunktionen nicht mehr wesentlich ändern wird. Alle Terme werden zu tieferen Energien hin verschoben. Man kann erwarten, daß sich dabei die Valenzbandkante in Γ (Γ_{15}) und auf der Δ -Achse ($\Delta_3 + \Delta_4$) stärker ändern wird als das Δ_3 -Band, d. h. das Valenzbandmaximum liegt sicher auf der Δ -Achse. Da die Leitungsbandkante (Γ_1) gut konvergiert, wird sich dieser Term - auch relativ zu seiner Umgebung - nicht entscheidend ändern, so daß beim kubischen ZnS der kleinste Energieabstand zwischen Valenz- und Leitungsband einem indirekten Übergang entspricht. Aus der Konvergenz des tiefsten Δ_3 -Leitungsbandes kann man noch schließen, daß sich dieses Band im Verhältnis zu den anderen Bändern stärker nach kleineren Energien hin verschoben wird.

Die Ergebnisse für die Darstellungen im Punkt W zeigen eine so schlechte Konvergenz, daß sie in der weiteren Diskussion nicht

betrachtet werden. Aber auch für diesen Punkt liegen keine Energieeigenwerte in dem verbotenen Energiebereich, der sich aus den Rechnungen für die Δ -, Λ - und Σ -Achse ergibt.

5.3 Vergleich mit experimentellen Ergebnissen

Optische Messungen an Halbleitern haben in den letzten Jahren wesentlich zum Verständnis der Bandstrukturen von Halbleitern mit Diamant-, Zinkblende- und Wurtzitstruktur beigetragen. Ehrenreich et al. [18] fanden beim Vergleich der Reflexionsmessungen an Halbleitern der IV. Gruppe des periodischen Systems und an III-V- und II-VI-Halbleitern einige charakteristische Spitzen, die mit Hilfe von berechneten Bandstrukturen, auf Grund bekannter Spin-Bahn-Aufspaltungen und wegen anderer Eigenschaften mit Übergängen im Halbleiter identifiziert wurden.

Im einzelnen erkennt man in den Reflexionsmessungen folgende Spitzen:

- E_0 : entspricht der optischen Breite der verbotenen Zone und zeigt die charakteristische Spin-Bahn-Aufspaltung des Γ_{15}' -Terms (Γ_{25}' beim Diamantgitter).
- E_1 : wird in [18] (s. auch weitere dort angegebene Literaturhinweise) als Übergang im Punkt L (L_3-L_1) bezeichnet. Die Zuordnung erfolgte beim Ge auf Grund von Bandstrukturberechnungen und wurde analog auch bei den anderen Halbleitern getroffen. Cardona [19] fand gute Übereinstimmung der Aufspaltung dieses Überganges mit dem nach der Formel $\Delta_{L_3} = \frac{2}{3}\Delta_{\Gamma_{25}}'$ aus der Aufspaltung von Γ_{25}' berechneten Wert.
- E_1' : Wegen der Übereinstimmung mit den berechneten Übergängen in Ge und Si wird dieser Übergang ebenfalls im Punkt L (L_3-L_3) erwartet. Die Aufspaltung des Überganges soll einfach sein.
- E_0' : Hier führte die Übereinstimmung mit den berechneten Werten für Ge und Si zur Identifizierung als $\Gamma_{15}'-\Gamma_{25}'$ -Übergang ($\Gamma_{15}'-\Gamma_{15}$ im Zinkblendegitter).
- E_2 : entspricht einem Übergang im Punkt X (X_5-X_1). Als Hinweis für diese Reflexionsspitze diente die Aufspaltung des zweifachen X_1 -Terms im Diamantgitter in die Terme X_1 und X_3 des Zinkblendegitters, die um so größer ist, je weiter die im Gitter beteiligten Atomsorten im periodischen System voneinander entfernt liegen.

Die relative Lage dieser Reflexionsmaxima zueinander ist für die Halbleiter, die im periodischen System dem ZnS am nächsten stehen (Ge, Si, GaP, GaAs, CuCl), E_0 , E_1 , E'_0 , E_2 , E'_1 . Dabei kann E'_0 mit E_1 oder E_2 zusammenfallen, so daß sich dieser Übergang nur schlecht finden läßt. Cardona und Harbeke 20 geben auf Grund ihrer Messungen (Abb. 6) an kubischem ZnS folgende Bandabstände an:

E_0	E_1	E'_0	E_2	E'_1	
3.7	5.4	5.8	7.4	9.7	in eV

Der berechneten Bandstruktur (Abb. 5) kann man die folgenden kleinsten Bandabstände, zwischen denen direkte optische Übergänge möglich sind, entnehmen:

$A_3-A_1(\Gamma_1-\Gamma_{15})$	L_3-L_1	X_5-X_1	$\Gamma_{15}-\Gamma_{15}$	L_3-L_3	
4.7	6.6	8.1	10.1	11.1	in eV

Ehe der Vergleich zwischen den experimentell bestimmten Bandabständen von Cardona und Harbeke mit den Abständen der Bänder im berechneten Bändermodell durchgeführt wird, muß noch der bisher in der APW-Rechnung frei gebliebene Parameter V_0 , der Wert des konstanten Potentials im Gebiet zwischen den Atomkugeln, diskutiert werden.

Durch geeignete Wahl von V_0 ist es möglich, die Ergebnisse an die experimentellen Werte, z. B. die gemessene Breite der verbotenen Zone, anzupassen. In der vorliegenden Arbeit wurde mit $V_0 = -0.162$ ryd gerechnet. Dieser Wert hatte sich bei einer vorläufigen Rechnung im Punkt Γ mit nur wenigen Entwicklungsfunktionen als Anpassungswert an die experimentell bestimmte Breite der verbotenen Zone ergeben. Dieser Wert wurde im weiteren Verlauf der Rechnung beibehalten. Eine erneute Anpassung wurde nicht durchgeführt, weil sie erst dann zweckmäßig erscheint, wenn in der Konvergenzrechnung die Terme ihren endgültigen Wert erhalten haben.

Bei Berücksichtigung dieser Tatsache erhält man also eine gute Übereinstimmung der Rechnung mit dem Experiment. Die ohne Anpassung berechneten Werte liegen um etwa 1 eV höher als die gemessenen Übergänge. Der Übergang E'_0 stört als einziger die Über-

einstimmung. Aus dem Konvergenzverhalten der Γ_{15} -Terme, zwischen denen der Übergang stattfinden soll, läßt sich nicht annehmen, daß der berechnete Übergang wesentlich kleiner sein müßte. Andererseits kann man die E'_0 -Reflexionsspitze im Vergleich mit den Ergebnissen verwandter Halbleiter aus den Messungen nicht eindeutig bestimmen, da E'_0 so nahe an E_1 oder E_2 liegen kann, daß es als einzelnes Reflexionsmaximum nicht mehr festgestellt wird. Beim InAs liegt E'_0 sogar energetisch höher als E_2 .

Nach diesen Überlegungen kann man nun mit der berechneten Bandstruktur die Reflexionsmessungen von Cardona und Harbeke wie folgt interpretieren (vgl. Abb. 6).

Das erste Maximum bei 3.7 eV entspricht einem Δ_3 - Δ_1 -Übergang in der Nähe von Γ . An dieser Stelle muß gelten $\nabla_{\vec{k}}(E(\Delta_3) - E(\Delta_1)) = 0$. Außerdem ist bei dieser Energie der Übergang Γ_1 - Γ_{15} möglich. Diese Reflexionsspitze zeigt eine Aufspaltung von 0.1 eV, die der Spin-Bahn-Aufspaltung des Δ_3 - (bzw. des Γ_{15} -) Terms entspricht. Wegen der Kleinheit dieses Effekts war es sicher kein großer Fehler, daß in der Rechnung die Spin-Bahn-Wechselwirkung nicht berücksichtigt wurde.

Die Reflexionsspitze bei 5.8 eV wird von Cardona und Harbeke einem Γ_{15} - Γ_{15} und einem Δ_3 - Δ_1 -Übergang zugeordnet. Die wegen der Spin-Bahn-Aufspaltung von Γ_{15} und Δ_3 zu erwartende komplizierte Form dieser Spitze läßt sich in den Messungen nicht feststellen. Ein Δ_3 - Δ_1 -Übergang setzt außerdem voraus $\nabla_{\vec{k}}(E(\Delta_3) - E(\Delta_1)) = 0$. Da nach [20] im Punkt L die Leitungsbandkante von L_3 gebildet werden soll (E'_1), müßte das Δ_1 -Band ein relatives Minimum haben. Das Ergebnis der Rechnung zeigt keinen derartigen Verlauf des Δ_1 -Bandes und führt deshalb zu der einfacheren Erklärung, daß das 5.8 eV-Maximum von einem L_1 - L_3 -Übergang verursacht wird und der Γ_{15} - Γ_{15} -Übergang an anderer Stelle zu suchen ist.

E_2 stimmt gut mit dem berechneten X_1 - X_5 -Übergang überein. Die X_1 - X_3 -Aufspaltung ist mit 1.9 eV allerdings zu groß (gemessen 0.4 eV). Cardona und Harbeke nennen an dieser Stelle einen X_5 - X_4 -Übergang. Ein X_4 -Term kommt aber in diesem Energiebereich nicht vor.

Das Reflexionsmaximum bei 10 eV schließlich entspricht dem L_3 - L_3 -Übergang. Die Aufspaltung der L_3 -Terme ist in den Messungen nicht zu erkennen. Offenbar sind in diesem Energiebereich

noch andere Übergänge möglich, die nach der Rechnung in Γ ($\Gamma_{15}-\Gamma_{15}$) und in X (X_3-X_1) zu erwarten sind.

Für die effektiven Massen des kubischen ZnS liegen noch keine Messungen vor.

Die Ergebnisse der Rechnungen am kubischen ZnS und die gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten weisen die APW-Methode als ein gutes Verfahren zur Berechnung von Bandstrukturen aus. Wenn man den Rechenaufwand durch eine größere Zahl von Entwicklungsfunktionen vergrößert und außerdem mit Hilfe des konstanten Potentials V_0 die Anpassung an einen experimentellen Wert vornimmt, kann man sicherlich auch eine bessere numerische Übereinstimmung mit den experimentellen Daten erreichen.

Zum Schluß danke ich Herrn Professor Dr. O. Madelung für die Anregung zu dieser Arbeit und das fördernde Interesse bei ihrer Ausführung. Mein Dank gilt auch den Mitarbeitern des Deutschen Rechenzentrums in Darmstadt für die Unterstützung bei den numerischen Rechnungen. Schließlich danke ich Herrn Dipl.-Phys. M. Lietz für viele anregende und entscheidende Diskussionen über die Probleme dieser Arbeit.

Tab. 1: Transformationsverhalten der Basisfunktionen zu den irreduziblen Darstellungen der Punktgruppe T_d ($\omega^3=1$)

	Γ_1	Γ_2	Γ_{12}		Γ_{15}			Γ_{25}		
	α	β	γ_1	γ_2	δ_1	δ_2	δ_3	ϵ_1	ϵ_2	ϵ_3
1 E x y z	α	β	γ_1	γ_2	δ_1	δ_2	δ_3	ϵ_1	ϵ_2	ϵ_3
2 C_4^2 -x-y z	α	β	γ_1	γ_2	$-\delta_1$	$-\delta_2$	δ_3	$-\epsilon_1$	$-\epsilon_2$	ϵ_3
3 x-y-z	α	β	γ_1	γ_2	δ_1	$-\delta_2$	$-\delta_3$	ϵ_1	$-\epsilon_2$	$-\epsilon_3$
4 -x y-z	α	β	γ_1	γ_2	$-\delta_1$	δ_2	$-\delta_3$	$-\epsilon_1$	ϵ_2	$-\epsilon_3$
5 C_3 z x y	α	β	$\omega\gamma_1$	$\omega^2\gamma_2$	δ_3	δ_1	δ_2	ϵ_3	ϵ_1	ϵ_2
6 y z x	α	β	$\omega^2\gamma_1$	$\omega\gamma_2$	δ_2	δ_3	δ_1	ϵ_2	ϵ_3	ϵ_1
7 -y-z x	α	β	$\omega^2\gamma_1$	$\omega\gamma_2$	$-\delta_2$	$-\delta_3$	δ_1	$-\epsilon_2$	$-\epsilon_3$	ϵ_1
8 z-x-y	α	β	$\omega\gamma_1$	$\omega^2\gamma_2$	δ_3	$-\delta_1$	$-\delta_2$	ϵ_3	$-\epsilon_1$	$-\epsilon_2$
9 -z-x y	α	β	$\omega\gamma_1$	$\omega^2\gamma_2$	$-\delta_3$	$-\delta_1$	δ_2	$-\epsilon_3$	$-\epsilon_1$	ϵ_2
10 -y z-x	α	β	$\omega^2\gamma_1$	$\omega\gamma_2$	$-\delta_2$	δ_3	$-\delta_1$	$-\epsilon_2$	ϵ_3	$-\epsilon_1$
11 -z x-y	α	β	$\omega\gamma_1$	$\omega^2\gamma_2$	$-\delta_3$	δ_1	$-\delta_2$	$-\epsilon_3$	ϵ_1	$-\epsilon_2$
12 y-z-x	α	β	$\omega^2\gamma_1$	$\omega\gamma_2$	δ_2	$-\delta_3$	$-\delta_1$	ϵ_2	$-\epsilon_3$	$-\epsilon_1$
13 JC_4 y-x-z	α	$-\beta$	$\omega\gamma_2$	$\omega^2\gamma_1$	δ_2	$-\delta_1$	$-\delta_3$	$-\epsilon_2$	ϵ_1	ϵ_3
14 -x z-y	α	$-\beta$	γ_2	γ_1	$-\delta_1$	δ_3	$-\delta_2$	ϵ_1	$-\epsilon_3$	ϵ_2
15 -z-y x	α	$-\beta$	$\omega^2\gamma_2$	$\omega\gamma_1$	$-\delta_3$	$-\delta_2$	δ_1	ϵ_3	ϵ_2	$-\epsilon_1$
16 -y x-z	α	$-\beta$	$\omega\gamma_2$	$\omega^2\gamma_1$	$-\delta_2$	δ_1	$-\delta_3$	ϵ_2	$-\epsilon_1$	ϵ_3
17 -x-z y	α	$-\beta$	γ_2	γ_1	$-\delta_1$	$-\delta_3$	δ_2	ϵ_1	ϵ_3	$-\epsilon_2$
18 z-y-x	α	$-\beta$	$\omega^2\gamma_2$	$\omega\gamma_1$	δ_3	$-\delta_2$	$-\delta_1$	$-\epsilon_3$	ϵ_2	ϵ_1
19 JC_2 -y-x z	α	$-\beta$	$\omega\gamma_2$	$\omega^2\gamma_1$	$-\delta_2$	$-\delta_1$	δ_3	ϵ_2	ϵ_1	$-\epsilon_3$
20 y x z	α	$-\beta$	$\omega\gamma_2$	$\omega^2\gamma_1$	δ_2	δ_1	δ_3	$-\epsilon_2$	$-\epsilon_1$	$-\epsilon_3$
21 -z y-x	α	$-\beta$	$\omega^2\gamma_2$	$\omega\gamma_1$	$-\delta_3$	δ_2	$-\delta_1$	ϵ_3	$-\epsilon_2$	ϵ_1
22 z y x	α	$-\beta$	$\omega^2\gamma_2$	$\omega\gamma_1$	δ_3	δ_2	δ_1	$-\epsilon_3$	$-\epsilon_2$	$-\epsilon_1$
23 x-z-y	α	$-\beta$	γ_2	γ_1	δ_1	$-\delta_3$	$-\delta_2$	$-\epsilon_1$	ϵ_3	ϵ_2
24 x z y	α	$-\beta$	γ_2	γ_1	δ_1	δ_3	δ_2	$-\epsilon_1$	$-\epsilon_3$	$-\epsilon_2$

Charaktertafel für T_d :

	E	C_4^2	C_3	JC_4	JC_2
Γ_1	1	1	1	1	1
Γ_2	1	1	1	-1	-1
Γ_{12}	2	2	-1	0	0
Γ_{15}	3	-1	0	-1	1
Γ_{25}	3	-1	0	1	-1

Tab. 2: Charaktertafeln für Δ, A, Σ, W

Δ :	E	C_4^2	JC_2	JC_2'
Δ_1	1	1	1	1
Δ_2	1	1	-1	-1
Δ_3	1	-1	1	-1
Δ_4	1	-1	-1	1

A :	E	C_3	JC_2
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
A_3	2	-1	0

Σ :	E	JC_2
Σ_1	1	1
Σ_2	1	-1

W :	E	C_4^2	JC_4	JC_4'
W_1	1	1	1	1
W_2	1	1	-1	-1
W_3	1	-1	i	-i
W_4	1	-1	-i	i

Tab. 3: Verträglichkeitsrelationen

Γ	Δ	A	Σ
Γ_1	Δ_1	A_1	Σ_1
Γ_2	Δ_2	A_2	Σ_2
Γ_{12}	Δ_1, Δ_2	A_3	Σ_1, Σ_2
Γ_{15}	$\Delta_1, \Delta_3 + \Delta_4$	A_1, A_3	$2\Sigma_1, \Sigma_2$
Γ_{25}	$\Delta_2, \Delta_3 + \Delta_4$	A_2, A_3	$\Sigma_1, 2\Sigma_2$

Tab. 4: Potential von Herman und Skillman [14]

x	Zn	S	x	Zn	S
0.	1.	1.	1.50	0.31692	0.35102
0.01	0.98990	0.99119	1.66	0.28805	0.32546
0.02	0.97956	0.98213	1.82	0.26225	0.30266
0.03	0.96912	0.97292	1.98	0.23919	0.28220
0.04	0.95867	0.96363	2.14	0.21864	0.26389
0.05	0.94829	0.95429	2.30	0.20039	0.24764
0.06	0.93802	0.94497	2.46	0.18422	0.23335
0.07	0.92789	0.93569	2.62	0.16990	0.22083
0.08	0.91793	0.92648	2.78	0.15721	0.20980
0.09	0.90814	0.91735	2.94	0.14596	0.19995
0.10	0.89853	0.90834	3.10	0.13595	0.19102
0.12	0.87983	0.89066	3.42	0.11904	0.17509
0.14	0.86182	0.87384	3.74	0.10541	0.16102
0.16	0.84445	0.85683	4.06	0.09427	0.14837
0.18	0.82769	0.84069	4.38	0.08507	0.13695
0.20	0.81154	0.82504	4.70	0.07740	0.12664
0.22	0.79598	0.80987	5.02	0.07095	0.11736
0.24	0.78099	0.79514	5.34	0.06551	0.10901
0.26	0.76657	0.78083	5.66	0.06088	0.10148
0.28	0.75268	0.76694	5.98	0.05692	0.09470
0.30	0.73930	0.75345	6.30	0.05350	0.08858
0.34	0.71390	0.72764	6.94	0.04792	0.07799
0.38	0.69009	0.70335	7.58	0.04355	0.06921
0.42	0.66761	0.68056			
0.46	0.64631	0.65920			
0.50	0.62607	0.63915			
0.54	0.60679	0.62028			
0.58	0.58840	0.60246			
0.62	0.57085	0.58556			
0.66	0.55406	0.56947			
0.70	0.53797	0.55413			
0.78	0.50773	0.52542			
0.86	0.47976	0.49910			
0.94	0.45380	0.47494			
1.02	0.42969	0.45274			
1.10	0.40733	0.43233			
1.18	0.38660	0.41353			
1.26	0.36736	0.39615			
1.34	0.34944	0.38004			
1.42	0.33267	0.36504			

Tab. 5: Symmetriekoeffizienten für die Darstellungen im Punkt Γ ($\vec{k}=(000)$)

$\vec{k}_n$	Γ_1	Γ_{12}	Γ_{15}	Γ_{25}
(000)	1			
(111) (111) (222) (222)	1		1	
(111) (111) (222) (222)	1		-1	
(111) (111) (222) (222)	1		1	
(111) (111) (222) (222)	1		-1	
(200)	1	2		
(200)	1	2		
(020)	1	-1	1	
(020)	1	-1	-1	
(002)	1	-1		1
(002)	1	-1	-1	
(022) (311) (311)	1	2	1	1
(022) (311) (311)	1	2	-1	1
(022) (311) (311)	1	2	-1	1
(022) (311) (311)	1	2	1	1
(202) (131) (131)	1	-1	1	1
(202) (131) (131)	1	-1	-1	1
(202) (131) (131)	1	-1	1	1
(202) (131) (131)	1	-1	-1	1
(220) (113) (113)	1	-1	1	1
(220) (113) (113)	1	-1	-1	1
(220) (113) (113)	1	-1	1	1
(220) (113) (113)	1	-1	-1	1

Tab. 7: Symmetriekoeffizienten für die Darstellungen
der Δ -Achse ($\vec{k}=(00\zeta)$)

$\vec{k}_n$	Δ_1	Δ_2	Δ_3	Δ_4
(000) (002)	1	---	---	---
(111) (111) (220) (113) (113) (222) (222)	1	---	1	---
(111) (111) (220) (113) (113) (222) (222)	1	---	-1	---
(111) (111) (220) (113) (113) (222) (222)	1	---	---	1
(111) (111) (220) (113) (113) (222) (222)	1	---	---	-1
(200) (022) (022) (311) (311) (311) (311)	1	1	1	1
(200) (022) (022) (311) (311) (311) (311)	1	1	-1	-1
(020) (202) (202) (131) (131) (131) (131)	1	-1	1	-1
(020) (202) (202) (131) (131) (131) (131)	1	-1	-1	1

Tab. 8: Symmetriekoeffizienten für die Darstellungen
der Σ -Achse ($\vec{k}=(\zeta 0 \zeta)$) und im Punkt W ($\vec{k}=\frac{2\pi}{a}(\frac{1}{2}01)$)

$\vec{k}_n$		1	2	
(000)	(TTT) (1T1) (111) (T1T) (020) (020) (202) (202)	1	—	
(222)	(222) (222) (222) (131) (131) (T3T) (T3T)	1	—	
(T11)	(1TT) (200) (200) (022) (022) (022) (022)	1	1	
(11T)	(TT1) (002) (002) (220) (220) (220) (220)	1	-1	
(311)	(3TT) (311) (3TT) (3T1) (3T1) (31T) (31T)	1	1	
(113)	(TT3) (113) (TT3) (1T3) (1T3) (T13) (T13)	1	-1	
(131)	(T3T) (222) (222)	1	1	
(131)	(T3T) (222) (222)	1	-1	
$\vec{k}_n$		W ₁	W ₂	W ₃ +W ₄
(TTT)	(11T) (T11) (TT1) (T11) (1T1) (111) (200) (002)	1	1	1
(002)	(200) (020) (022) (222) (220) (3TT) (T3T)	1	-1	1
(000)	(202) (022) (020) (220) (202) (31T) (T3T)	1	-1	1
(T1T)	(1TT) (TT3) (T13) (T13) (1T3) (1T3) (004)	1	1	1

Tab. 9: Energieeigenwerte für Γ , L, X und Zusammenhang der Eigenfunktionen mit den Atomfunktionen von Zn und S

	Energie	l = 0		l = 1		l = 2	
		Zn	S	Zn	S	Zn	S
Γ_1	-1.489	0.400	0.595	0.000	0.000	0.000	0.000
Γ_{12}	-1.238	0.000	0.000	0.000	0.000	0.943	0.056
Γ_{15}	-1.223	0.000	0.000	0.033	0.137	0.678	0.149
Γ_{15}	-0.506	0.000	0.000	0.012	0.917	0.000	0.069
Γ_1	-0.145	0.999	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Γ_{15}	0.254						
L_1	-1.450	0.010	0.929	0.004	0.021	0.020	0.002
L_1	-1.181	0.277	0.188	0.352	0.095	0.008	0.076
L_3	-1.175	doppelte Nullstelle					
L_1	-0.676	0.059	0.864	0.001	0.042	0.003	0.015
L_3	-0.513	0.000	0.000	0.000	0.991	0.007	0.000
L_1	-0.031	0.000	0.755	0.000	0.011	0.001	0.233
L_3	0.317						
L_1	0.351						
L_3	0.365						
X_1	-1.442	0.000	0.952	0.000	0.000	0.000	0.000
X_2	-1.223	0.000	0.000	0.000	0.000	0.975	0.011
X_5	-1.221	0.000	0.000	0.000	0.000	0.990	0.000
X_1	-1.170						
X_3	-1.167	0.000	0.000	0.000	0.044	0.706	0.196
X_3	-0.712	0.000	0.873	0.000	0.000	0.067	0.000
X_5	-0.580	0.000	0.000	0.051	0.860	0.086	0.000
X_1	0.024						
X_3	0.138						

Tab. 10: Energieeigenwerte der Δ -, Λ - und Σ -Achse und für den Punkt W

Δ -Achse					
$\vec{k} = \frac{2\pi}{a}(0,0,0.2)$			$\vec{k} = \frac{2\pi}{a}(0,0,0.8)$		
Δ_1	-1.470		Δ_1	-1.446	
Δ_2	-1.216		Δ_2	-1.224	
$(\Delta_3 + \Delta_4)$	-1.208		$(\Delta_3 + \Delta_4)$	-1.220	
Δ_1	-1.205	(doppelt)	Δ_1	-1.180	(doppelt)
Δ_1	-0.508		Δ_1	-0.682	
$(\Delta_3 + \Delta_4)$	-0.505		$(\Delta_3 + \Delta_4)$	-0.578	
Δ_1	-0.110		Δ_1	0.016	
Δ_1	0.297		Δ_1	0.162	
$(\Delta_3 + \Delta_4)$	0.324		$(\Delta_3 + \Delta_4)$	0.693	
Σ -Achse					
$\vec{k} = \frac{2\pi}{a}(0.3,0,0.3)$			$\vec{k} = \frac{2\pi}{a}(0.7,0,0.7)$		
Σ_1	-1.437		Σ_1	-1.16	(dreifach)
Σ_1	-1.16	(doppelt)	Σ_2	-1.133	
Σ_2	-1.198		Σ_2	-1.127	
Σ_1	-0.586		Σ_1	-1.066	
Σ_1	-0.494		Σ_1	-0.575	
Σ_2	-0.490		Σ_2	-0.534	
Σ_1	-0.473		Σ_1	-0.526	
Σ_1	0.064		Σ_1	0.102	
Σ_1	0.289		Σ_1	0.289	
Σ_2	0.377		Σ_2	0.502	
Punkt W					
$\vec{k} = \frac{2\pi}{a}(\frac{1}{2},0,1)$					
W_1	-1.213		W_1	-0.687	W_1 0.039
$(W_3 + W_4)$	-1.125		$(W_3 + W_4)$	-0.460	
W_2	-1.190		$(W_3 + W_4)$	-0.013	

Fortsetzung von Tab. 10

Λ -Achse					
$\vec{k}=\frac{2\pi}{a}(0.1,0.1,0.1)$		$\vec{k}=\frac{2\pi}{a}(0.2,0.2,0.2)$		$\vec{k}=\frac{2\pi}{a}(0.3,0.3,0.3)$	
Λ_1	-1.474	Λ_1	-1.461	Λ_1	-1.457
Λ_3	-1.2 (dop.)			Λ_1	-1.200
Λ_1	-1.210	Λ_1	-1.183	Λ_3	-1.19 (doppelt)
		Λ_1	-0.562	Λ_1	-0.632
Λ_3	-0.475			Λ_3	-0.494
Λ_1	-0.117	Λ_1	-0.075	Λ_1	-0.045
Λ_3	0.314	Λ_1	0.294	Λ_1	0.295
Λ_3	0.360			Λ_3	0.326
				Λ_3	0.397

Tab. 11: Ergebnisse der Konvergenzrechnung

Zahl der Entwick- lungsfunk- tionen	maximaler Betrag der K- Vektoren	Eigenwerte (ryd)			
N	$ \vec{k}+\vec{k}_n \frac{2\pi}{a}$				
Γ_1					
3	0	-1.224	0.231		
7	$\sqrt{3}$	-1.424	0.002		
10	2	-1.467	-0.142		
13	$\sqrt{8}$	-1.485	-0.144		
16	$\sqrt{11}$	-1.489	-0.145		
19	$\sqrt{12}$	-1.493	-0.148		
Γ_{15}					
10	$\sqrt{3}$	-1.188	-0.464	0.376	
15	$\sqrt{8}$	-1.223	-0.506	0.254	
24	$\sqrt{11}$	-1.242	-0.548	0.170	
26	$\sqrt{12}$	-1.252	-0.566	0.171	
$\Delta_1(\vec{k}=\frac{2\pi}{a}(0,0,1))$					
16	$\sqrt{2}$	-1.382	-0.562	0.123	0.194
23	$\sqrt{5}$	-1.413	-0.580	0.087	0.164
33	$\sqrt{6}$	-1.442	-0.712	0.024	0.138
$\Delta_3+\Delta_4(\vec{k}=\frac{2\pi}{a}(0,0,1))$					
2	$\sqrt{2}$		-0.361		
9	$\sqrt{5}$	-1.191	-0.529		
13	$\sqrt{6}$	-1.217	-0.553		
16	$\sqrt{9}$	-1.221	-0.580		

Fortsetzung von Tab. 11

N		$ \vec{k} + \vec{k}_n \frac{2\pi}{a}$	Eigenwerte (ryd)			
$\Lambda_1(\vec{k} = \frac{2\pi}{a}(0.3, 0.3, 0.3))$						
6	$\sqrt{0.27}$		-1.143	0.054	0.534	
13	$\sqrt{1.47}$		-1.321	-0.397	0.193	0.573
19	$\sqrt{3.87}$		-1.424	-0.540	0.054	0.355
25	$\sqrt{5.87}$		-1.451	-0.613	-0.040	0.305
31	$\sqrt{8.27}$		-1.457	-0.632	-0.045	0.295
$\Lambda_3(\vec{k} = \frac{2\pi}{a}(0.3, 0.3, 0.3))$						
5	$\sqrt{2.67}$		-0.175	1.091		
12	$\sqrt{2.97}$		-0.419	0.422		
17	$\sqrt{3.87}$		-0.460	0.424		
22	$\sqrt{5.87}$		-0.485	0.402		
32	$\sqrt{8.27}$		-0.494	0.319		
L_1						
9	$\sqrt{0.75}$		-1.295	-0.509	0.244	
13	$\sqrt{2.75}$		-1.408	-0.596	0.042	
17	$\sqrt{4.75}$		-1.440	-0.628	0.007	
21	$\sqrt{6.75}$		-1.452	-0.699	-0.030	
L_3						
7	$\sqrt{2.75}$		-0.156			
18	$\sqrt{6.75}$		-0.500	0.404		
30	$\sqrt{8.75}$		-0.513	0.317		

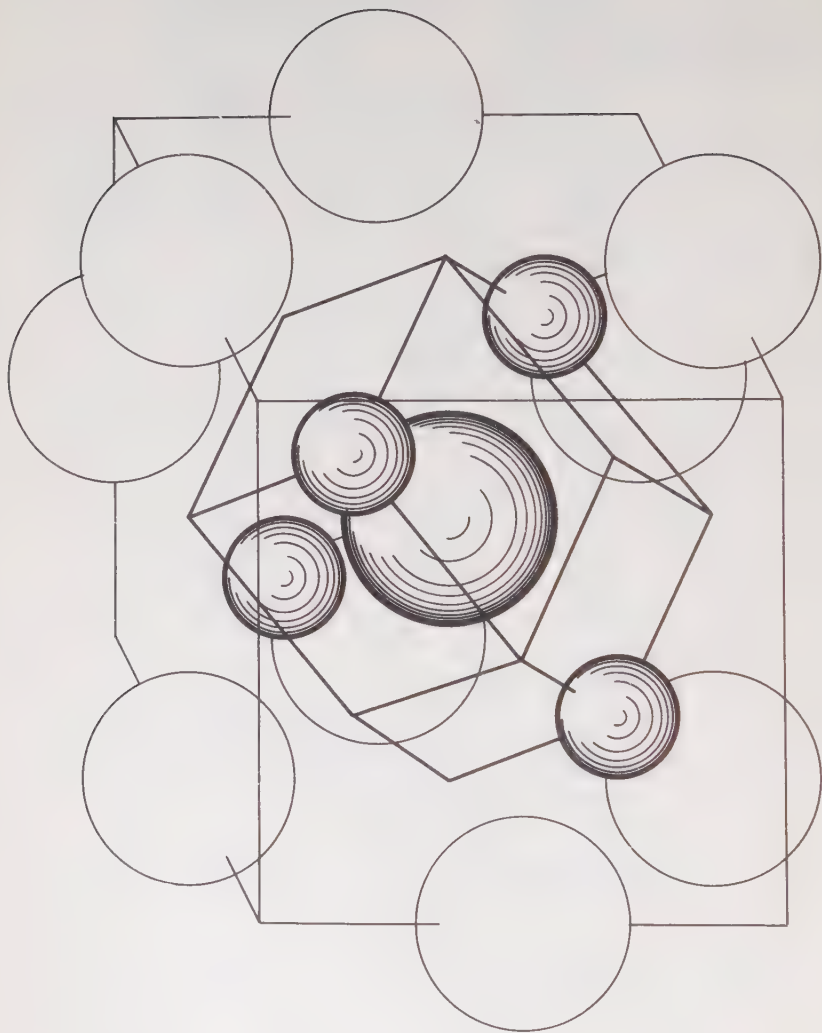


Abb. 1: Einheitszelle des Zinkblendegitters

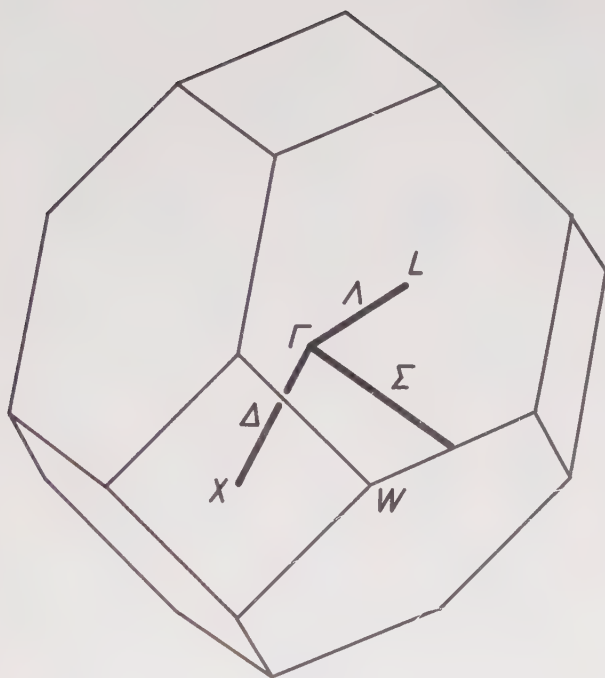


Abb. 2: Brillouinzone des Zinkblendegitters

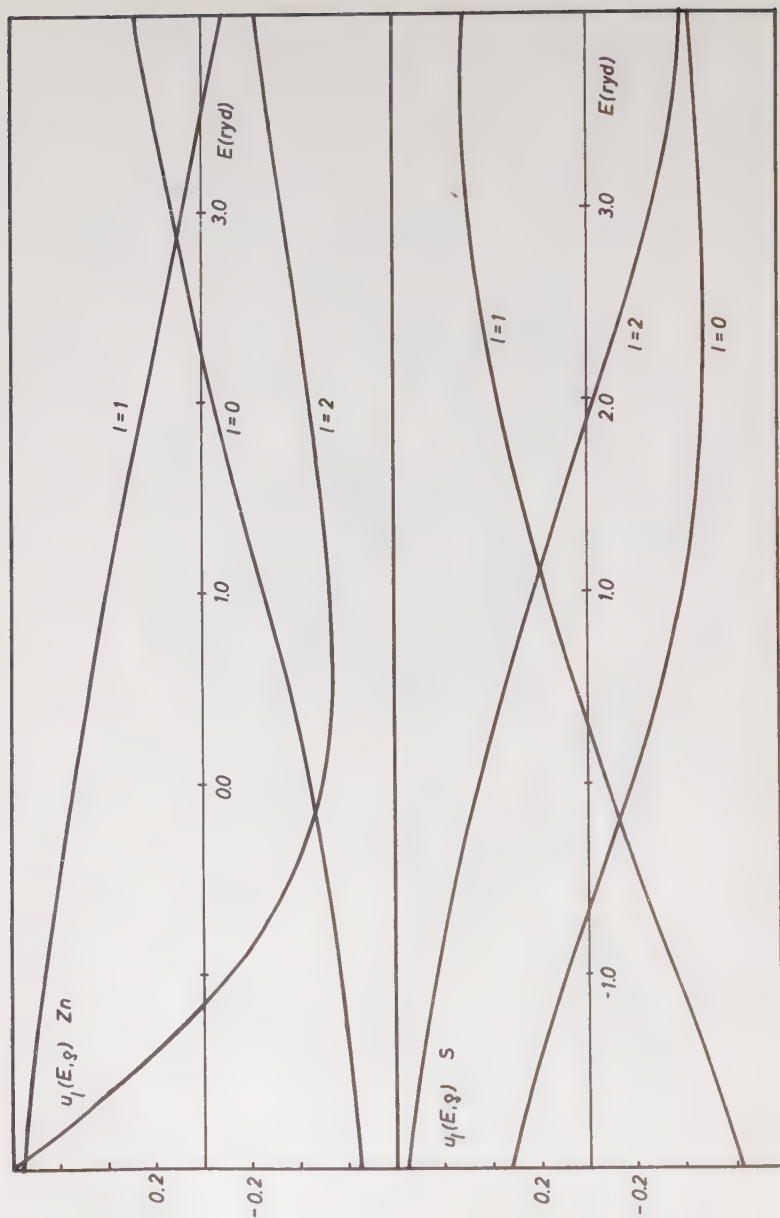


Abb. 3: Funktionswerte der Radiallösungen u_l an den Kugelflächen für Zn und S

FREIE ELEKTRONEN NÄHERUNG

E (ryd)

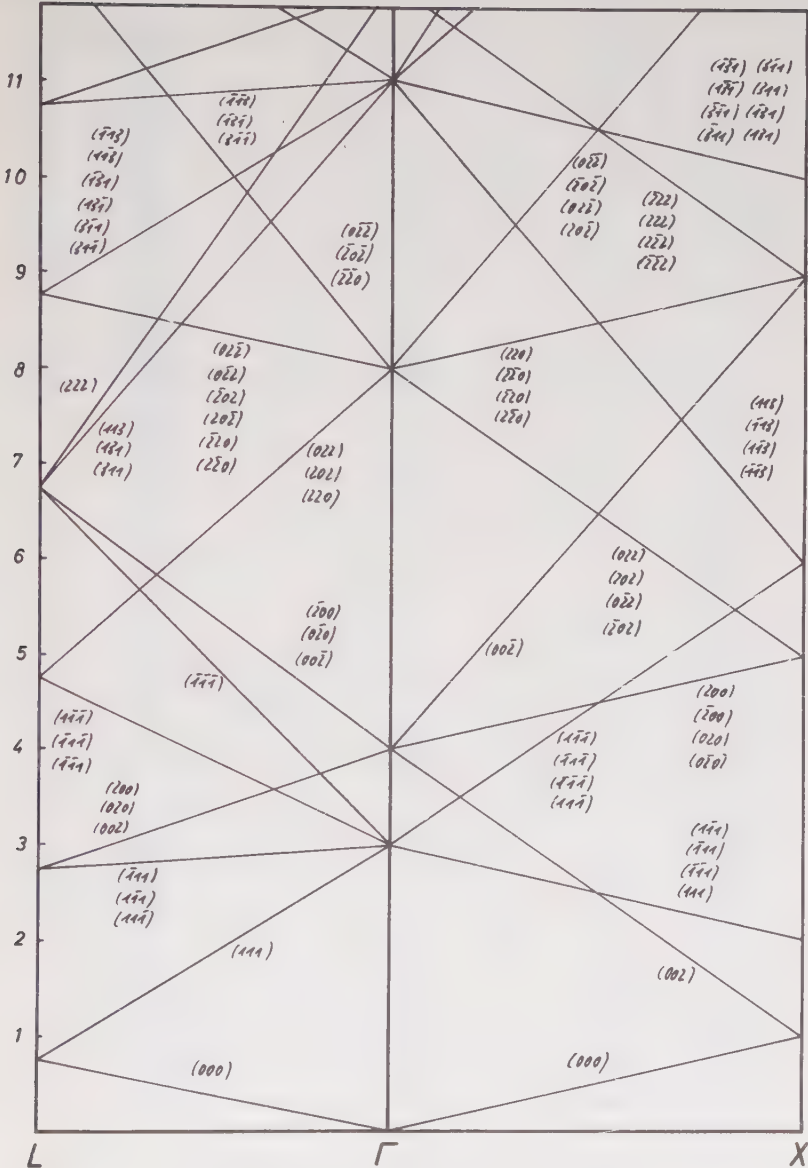


Abb. 4: Energiewerte der Näherung für freie Elektronen

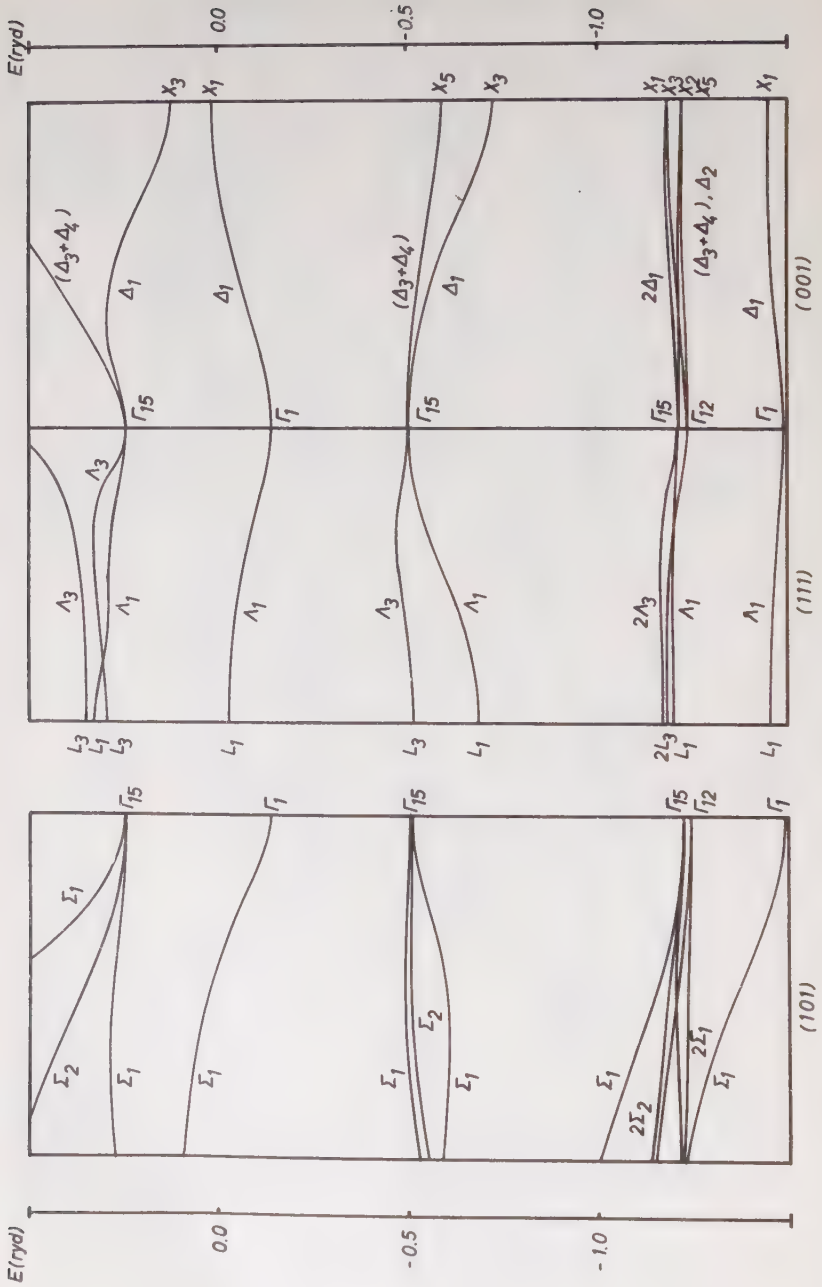


Abb. 5: Bandstruktur des kubischen ZnS

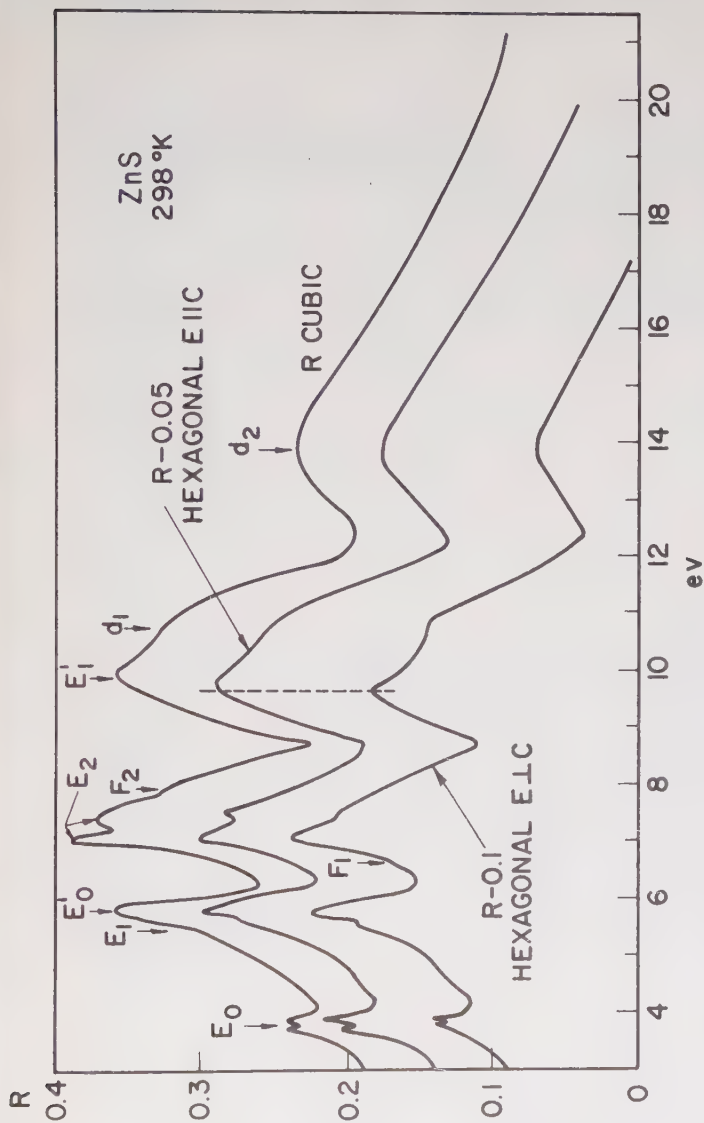


Abb. 6: Reflexionsmessungen von Cardona und Harbeke an kubischem und hexagonalem ZnS

PROGRAMM FUEER DIE INTEGRATION DER RADIALEN SCHROEDINGER-GLEICHUNG

```

=====
*ID  540,20,5000      NOUMEROV      (ZINK)
*    XEQ
*    PUNCH
*    LABEL
*    BITTE DRZ-BAND 170 ALS A5 EINLEGEN (MIT SCHREIBRING). BITTE NEH-
*    MEN SIE DAS BAND NACH DEM JOB HERAUS UND BEWAHREN SIE ES OHNE
*    SCHREIBRING AUF,DA ES IN EINEM SPAETEREN JOB GEBRAUCHT WIRD.
*    PAUSE
C APW  BERECHNUNG DER RADIALWELLENFUNKTIONEN AN DER KUGELOBERFLAECHE
        DIMENSION V(800),P(800),UU(800),U(10)
        REWIND 9
1      READ INPUT TAPE 5,1000,MX,Z,D,E,DELTA,MNE,MXE,LA,LL,GO
        WRITE OUTPUT TAPE 6,1003
C      EINLESEN DER POTENTIALWERTE NACH F.HERMAN
        READ INPUT TAPE 5,1010,(V(N),N=1,10)
        N=11
        I=1
4      I=I*2
        READ INPUT TAPE 5,1010,(U(NI),NI=1,10)
        DO 7 L=1,10
        J=1
5      M=N-J
        V(N)=(U(L)-V(M))*FLOATF(J)/FLOATF(I)+V(M)
        N=N+1
        IF(MX-N) 9,6,6
6      J=J+1
        IF(J-I) 5,5,7
7      CONTINUE
        GO TO 4
9      CONTINUE
        DO 3 N=1,MX
        X=D*FLOATF(N)
3      V(N)=-2.*Z*V(N)/X
C      BERECHNUNG DER RADIALWELLENFUNKTIONEN
        D12=D**2/12.
        PI=3.141592654
        DO 30 K=MNE,MXE
        E=E+DELTA
        WRITE OUTPUT TAPE 6,1001
        WRITE OUTPUT TAPE 6,1002
        DO 30 LO=LA,LL
        L1=LO-1
        XL=FLOATF(L1*(L1+1))
        GN=D12*(-E+V(1)+XL/D**2)
        GN12=1.-GN
        IF(ABSF(GN12)-GO) 29,40,40
40      UN=GN/(1.-GN)
        YM=0.
        YN=0.0001*0.1**L1
        P(1)=YN/(1.-GN)
        NU=0
        DO 11 N=2,MX
        X=D*FLOATF(N)
        GN=D12*(-E+V(N)+XL/X**2)
        GN12=1.-GN
        IF(ABSF(GN12)-GO) 29,41,41
41      UM=UN
        UN=GN/GN12
        YL=YM
        YM=YN

```

```

YN=(2.+12.*UM)*YM-YL
P(N)=YN/GN12
IF(0.00001*P(N)*P(N-1))          50,11,11
50  NU=NU+1
11  CONTINUE
    S=0.
    L=MX-4
    DO 12 N=1,L
      S=S+D*P(N)**2
12  IF ACCUMULATOR OVERFLOW 28,12
    CONTINUE
    SU=S
    S=S-0.5*D*P(L)**2
    S=SQRTF(S)
    DO 13 N=1,3
      NO=L+N-2
13  X=D*S*FLOATF(NO)
    UU(N)=P(NO)/X
    UMAN=UU(2)
    IF(ABSF(UMAN)-GO) 29,42,42
42  DEMAN=(UU(3)-UU(1))/(2.*D*UU(2))
    M=L+3
    L=L+1
    DO 14 N=L,M
      SU=SU+D*P(N)**2
    IF ACCUMULATOR OVERFLOW 28,14
14  CONTINUE
    SU=SU-0.5*D*P(M)**2
    SU=SQRTF(SU)
    DO 15 N=1,3
      NO=M+N-2
15  X=D*SU*FLGATF(NO)
    UU(N)=P(NO)/X
    ULI=UU(2)
    IF(ABSF(ULI)-GO) 29,43,43
43  DULI=(UU(3)-UU(1))/(2.*D*UU(2))
    WRITE OUTPUT TAPE 6,1004,E,L1,NU,UMAN,DEMAN,ULI,DULI
    GO TO 44
28  WRITE OUTPUT TAPE 6,1025
    GO TO 44
29  WRITE OUTPUT TAPE 6,1005
44  WRITE TAPE 9,UMAN,DEMAN,ULI,DULI
30  CONTINUE
1000 FORMAT(14,F3.0,F11.7,2F7.3,4I4,E8.1)
1001 FORMAT(1HJ)
1002 FORMAT(1HS,9X1HE8X1HL5X1HN11X4HUMAN15X5HDEMAN17X3HULI16X4HDULI)
1003 FORMAT(1H1)
1004 FORMAT(F13.3,I7,I6,4E20.8)
1005 FORMAT(40X,20H DIVISION DURCH NULL )
1010 FORMAT(10F8.5)
1025 FORMAT(46X,9H OVERFLOW)
    CALL EXIT
    END

```

PROGRAMM FUER DIE ERSTE VARIATION

```

=====
*ID 540,5,5000 ERSTE VARIATION
* XEQ
* PUNCH
* LABEL
* BITTE DRZ-BAND 170 OHNE SCHREIBRING ALS A5 EINLEGEN.
* PAUSE
C SLATERFORMEL 1.VARIATION
  DIMENSION U(400,25),DU(400,25)
  DIMENSION RO(2),PO(11,24),BES(2,11),DCK(3),CKK(24,3),AO(24),
1    CK(3),FAK(2,11),FSU(2,11),DULI(2,11),ULI(2,11),BAR(10)
  READ INPUT TAPE 5,1000,NEAN,NEEX,LAN,LEX,DE,EAN
  WRITE OUTPUT TAPE 6,1000,NEAN,NEEX,LAN,LEX,DE,EAN
  READ INPUT TAPE 5,1001,RO(1),RO(2),GA,OM,VO
  WRITE OUTPUT TAPE 6,1001,RO(1),RO(2),GA,OM,VO
  PI=3.141592654
  PI2=2.*PI
  PI4=4.*PI
  REWIND 9
C EINLESEN DES BANDES MIT DEN ERGEBNISSEN DER NOUMEROV-INTEGRATION
DO 1 KO=1,2
C 1=ZN 2=S
  LZ=LEX*(KO-1)
  IF (KO-2) 3,4,4
4  NEE=240
3  DO 1 NE=NEAN,NEEX
  DO 1 L=LAN,LEX
  LL=L+LZ
1  READ TAPE 9,UM,DEM,U(NE,LL),DU(NE,LL)
  READ INPUT TAPE 5,1009,IBEX,GRNZ
  IB=IBEX+1
  READ INPUT TAPE 5,1008,(BAR(I),I=1,IB)
  WRITE OUTPUT TAPE 6,1008,(BAR(I),I=1,IB)
  DO 50 KN=1,1000
  READ INPUT TAPE 5,1002,(CK(I),I=1,3),KZK
  DO 100 KZ=1,KZK
  WRITE OUTPUT TAPE 6,1003
  WRITE OUTPUT TAPE 6,1002,(CK(I),I=1,3)
  READ INPUT TAPE 5,1004,NMX,(AO(K),K=1,NMX)
  WRITE OUTPUT TAPE 6,1004,NMX,(AO(K),K=1,NMX)
  READ INPUT TAPE 5,1006,((CKK(NM,I),I=1,3),NM=1,NMX)
  WRITE OUTPUT TAPE 6,1022,((CKK(NM,I),I=1,3),NM=1,NMX)
  WRITE OUTPUT TAPE 6,1005
  DO 2 N=1,NMX
  CKK(N,1)=CKK(N,1)+CK(1)
  CKK(N,2)=CKK(N,2)+CK(2)
2  CKK(N,3)=CKK(N,3)+CK(3)
  BECK=SQRTF(CKK(1,1)**2+CKK(1,2)**2+CKK(1,3)**2)*PI2/GA
  IF(BECK) 10,10,12
10 BES(1,1)=1.
  BES(2,1)=1.
  LIM=1
  GO TO 21
12 LIM=LEX
  DO 16 KO=1,2
  X=RO(KO)*BECK
  SPHAERISCHE BESSELFUNKTIONEN
  BES(KO,1)=SINF(X)/X
  BES(KO,2)=(-COSF(X)+BES(KO,1))/X
  GO TO (13,23),KO
13 SBES=BES(KO,1)**2+3.*BES(KO,2)**2

```

```

DO
EL=2.*FLOATF(L)-3.
BES(KO,L)=-BES(KO,L-2)+EL*BES(KO,L-1)/X
SBES=SBES+(EL+2.)*BES(KO,L)**2
IF(SBES-1.)
14 CONTINUE
GO TO
15 LIM=L-1
16 CONTINUE
23 DO
EL=2.*FLOATF(L)-3.
24 BES(KO,L)=-BES(KO,L-2)+EL*BES(KO,L-1)/X
C NULLSTELLEN DER SLATERFORMEL
21 DO
FAK(1,L)=C.
19 FAK(2,L)=0.
DO
M=1
IF(N-M)
60 AUS=OM*(BECK*A0(N))**2
AONM=A0(N)**2
DO
FAK(1,L)=AONM
61 FAK(2,L)=AONM
AONM=OM*AONM
GO TO
62 DO
DCK(IK)=CKK(M,IK)-CKK(N,IK)
BCK=SQRTF(DCK(1)**2+DCK(2)**2+DCK(3)**2)*PI2/GA
PHAS=COSF((DCK(1)+DCK(2)+DCK(3))*PI2/4.)
X1=BCK*RO(1)
X2=BCK*RO(2)
COM=(RO(1)**2*(-COSF(X1)+SINF(X1)/X1)/X1+PHAS*
1 RO(2)**2*(-COSF(X2)+SINF(X2)/X2)/X2)/BCK
PO(1,N)=1.
PKK=(CKK(N,1)*CKK(M,1)+CKK(N,2)*CKK(M,2)+CKK(N,3)*CKK(M,3))
1 *(PI2/GA)**2
IF(BECK)
201 TETA=PKK/BECK**2
PO(2,N)=TETA
DO
LO=L-1
XNO=1./FLOATF(LO)
XN1=1.-XNO
XN2=2.-XNO
30 PO(L,N)=XN2*TETA*PO(LO,N)-XN1*PO(LO-1,N)
200 PAA=A0(N)*A0(M)
AONM=AONM-PAA*COM*PI4
AUS=AUS-COM*PKK*PAA*PI4
DO
AAP=PAA*PO(L,N)
FAK(1,L)=FAK(1,L)+AAP
70 FAK(2,L)=FAK(2,L)+AAP*PHAS
41 CONTINUE
DO
EL=2.*FLOATF(L)-1.
FSU(1,L)=EL*((RO(1)*BES(1,L))**2*FAK(1,L))
40 FSU(2,L)=EL*((RO(2)*BES(2,L))**2*FAK(2,L))
DO
GRU=BAR(IB) +0.1E-03
GRO=BAR(IB+1)-0.1E-03
E=GRU
JZ=0
424 IB=1,IBEX

```

```

162 JZ=JZ+1
    NI=XINTF((E-EAN)/DE+1.)
    EO=EAN+FLOATF(NI)*DE
    DO                                     129 KO=1,2
    LZ=LEX*(KO-1)
    DO                                     129 L=1,LIM
    LL=L+LZ
    ULI(KO,L)=U(NI-1,LL)+(U(NI,LL)-U(NI-1,LL))*(E-EO+DE)/DE
    USTU=U(NI-1,LL)*DU(NI-1,LL)
    USTO=U(NI,LL)*DU(NI,LL)
    UST=USTU+(USTO-USTU)*(E-EO+DE)/DE
    DULI(KO,L)=UST/ULI(KO,L)
    IF ACCUMULATOR OVERFLOW 173,129
173 WRITE OUTPUT TAPE 6,1027
129 CONTINUE
    EF=0.
    DO                                     150 L=1,LIM
150 EF=EF+FSU(1,L)*DULI(1,L)+FSU(2,L)*DULI(2,L)
    EF=P14*EF
    SLA=AUS+(VO-E)*AONM+EF
    IF(JZ-2)                             163,164,168
163 EU=E
    SLA1=SLA
    E=GRO
    GO TO                                 162
164 EOB=E
    SLA2=SLA
    IF(SLA1*SLA2)                         165,166,424
C 424 NAECHSTER BEREICH, 165 HALBIEREN, 166 INTERPOLIEREN,
C 171 LINKS SUCHEN, 172 RECHTS SUCHEN, 169 ERGEBNIS
165 E=EU+(EOB-EU)/2.
    GO TO                                 162
168 IF(ABSF(SLA)-GRNZ)                   169,169,170
170 IF(SLA*SLA1)                         171,166,172
171 EOB=E
    SLA2=SLA
    IF(EU-GRU)                           165,165,166
172 EU=E
    SLA1=SLA
    IF(EOB-GRO)                         166,165,165
166 E=EU-(EOB-EU)/(SLA2-SLA1)*SLA1
    GO TO                                 162
169 DEL=EOB-EU
    WRITE OUTPUT TAPE 6,1011,EU,SLA1,EOB,SLA2
    WRITE OUTPUT TAPE 6,1012,E,SLA,JZ,DEL
424 CONTINUE
100 CONTINUE
50 CONTINUE
1000 FORMAT (4I4,2F7.4)
1001 FORMAT (8F10.5)
1002 FORMAT (3F4.1,14)
1003 FORMAT (1H1)
1004 FORMAT (14,19F4.0)
1005 FORMAT (1HS 14X 7HENERGIE 8X 6HSLATER 48X 2HJZ 3HDEL /)
1006 FORMAT (20F4.1)
1008 FORMAT (8F10.6)
1009 FORMAT (14,F6.2)
1011 FORMAT (10X F12.8,E20.8)
1012 FORMAT (//10XF12.8,E20.8,40X,14,F12.8//)
1022 FORMAT (4X 19F4.1)
1027 FORMAT (20X 8HOVERFLOW)
1030 FORMAT (//5HVO = F9.5//)
    CALL EXIT
    END

```

PROGRAMM ZUR BERECHNUNG DER MATRIXELEMENTE UND DETERMINANTEN

=====

```

*ID 540,15,2000  MATRIXELEMENTE UND DETERMINANTEN
*   XEQ
*   PUNCH
*   LABEL
C  SAEKULARDETERMINANTEN-PROGRAMM MIT AUSDRUCK DES EIGENVEKTORS
    DIMENSION CK(12,3,50),AO(12,50),IK(50),XB(2),CKAP(3),P(11),LI(2,50
1      ),GE(50),V(800),Q(800),U(10),DET(4999),DEP(4999),FE(50)
I  DIMENSION BES(11,50,2),RO(2),S(50,50),H(50,50),AUS(2),E(150),
I  1UU(50,11,2),DU(50,11,2),BEK(50)
    DIMENSION VEK(100)
    EQUIVALENCE (V(800),DET(800)),(UU(2200),DET(3000)),(BES(1999),
1      DET(4999)),(Q(800),DEP(800)),(DU(2200),DEP(3000)),
2      (CK(1800),DEP(4800)),(A,BES(2000))
    COMMON DET,A
    PI=3.141592654
    PI2=2.*3.141592654
    PI4=2.*PI2
    READ INPUT TAPE 5,1001,NEN,NEMIN,NEMAX,DXE,XAN
    READ INPUT TAPE 5,1000,LA,LEX,IEX,GA,RO(1),RO(2),VO,OM
    READ INPUT TAPE 5,1060,KAX,DK1,DK2,DK3
    M=0
13 M=M+1
    READ INPUT TAPE 5,1007,NIX,(U(NI),NI=1,NIX)
    WRITE OUTPUT TAPE 6,1007,NIX,(U(NI),NI=1,NIX)
    READ INPUT TAPE 5,1005,IK(M),I,(AO(K,M),K=1,I)
    WRITE OUTPUT TAPE 6,1005,IK(M),I,(AO(K,M),K=1,I)
    READ INPUT TAPE 5,1004,((CK(K,J,M),J=1,3),K=1,I)
    WRITE OUTPUT TAPE 6,1104,((CK(K,J,M),J=1,3),K=1,I)
    E(M)=U(1)
    MO=M
    IF(KAX)
801 DO
        801,802,801
        DO
            803 K=1,I
            CK(K,1,M)=CK(K,1,M)+DK1
            CK(K,2,M)=CK(K,2,M)+DK2
803 CK(K,3,M)=CK(K,3,M)+DK3
802 IE=M
        BEK(IE)=SQRTF(CK(1,1,IE)**2+CK(1,2,IE)**2+CK(1,3,IE)**2)*PI2/GA
        IF(BEK(IE))
501 DO
            500,501,500
            503 KO=1,2
            BES(1,IE,KO)=1.
            DO
                502 L=2,LEX
502 BES(L,IE,KO)=0.
503 LI(KO,IE)=1
            GO TO
                231
500 DO
            222 KO=1,2
            XB(KO)=RO(KO)*BEK(IE)
            BES(1,IE,KO)=SINF(XB(KO))/XB(KO)
            BES(2,IE,KO)=(-COSF(XB(KO)))+BES(1,IE,KO))/XB(KO)
            SBES=BES(1,IE,KO)**2+3.*BES(2,IE,KO)**2
            DO
                402 L=3,LEX
            EL=2.*FLOATF(L)-3.
            BES(L,IE,KO)=-BES(L-2,IE,KO)+EL*BES(L-1,IE,KO)/XB(KO)
            SBES=SBES+(EL+2.)*BES(L,IE,KO)**2
            IF(SBES-1.)
                402,400,400
402 CONTINUE
        LI(KO,IE)=LEX
        GO TO
            222
400 LI(KO,IE)=L-1
222 CONTINUE

```

```

231 CONTINUE
    IF (NIX-1)                805,804,805
805 DO                        1 N1=2,NIX
    M=M+1
    E(M)=U(N1)
    IK(M)=IK(M0)
    BEK(M)=BEK(M0)
    DO                        810 KO=1,2
    LI(KO,M)=LI(KO,M0)
    LIM=LI(KO,M0)
    DO                        810 L=1,LIM
810 BES(L,M,KO)=BES(L,M0,KO)
    DO                        10 K=1,1
    AO(K,M)=AO(K,M0)
    DO                        10 J=1,3
10 CK(K,J,M)=CK(K,J,M0)
1 CONTINUE
804 IF (M-1EX)                14,15,15
14 GO TO                      13
15 CONTINUE
C   BERECHNUNG DER LOGARITHM. ABLEITUNGEN
    DO                        30 KO=1,2
    READ INPUT TAPE 5,1030,MX,Z,D
C   EINLESEN DER POTENTIALWERTE NACH F.HERMAN
    READ INPUT TAPE 5,1020,(V(N),N=1,10)
    N=11
    I=1
4   I=I*2
    READ INPUT TAPE 5,1020,(U(N1),N1=1,10)
    DO 7 L=1,10
    J=1
5   M=N-J
    V(N)=(U(L)-V(M))*FLOATF(J)/FLOATF(I)+V(M)
    N=N+1
    IF(MX-N) 9,6,6
6   J=J+1
    IF(J-1) 5,5,7
7   CONTINUE
    GO TO 4
9   CONTINUE
    X=0.
    DO 3 N=1,MX
    X=X+D
3   V(N)=-2.*2*V(N)/X
C   BERECHNUNG DER RADIALWELLENFUNKTIONEN
    D12=D**2/12.
    DO                        30 I=1,1EX
    C=E(1)
    DO                        30 L=LA,LEX
    L1=L-1
    IF(L1) 2,2,8
2   GN=D12*(-C+V(1))
    GN12=1.-GN
    UN=GN/GN12
    YM=0.
    YN=0.0001
    Q(1)=YN/GN12
    DO                        111 N=2,MX
    GN=D12*(-C+V(N))
    GN12=1.-GN
    UN=GN/GN12
    YL=YM

```

```

YM=YN
YN=(2.+12.*UM)*YM-YL
111 Q(N)=YN/GN12
GO TO 112
8 XL=FLOATF(L1*(L1+1))
GN=D12*(-C+V(1)+XL/D**2)
GN12=1.-GN
UN=GN/GN12
YM=C.
YN=C.0001*0.1**L1
Q(1)=YN/GN12
X=D
DO 11 N=2,MX
X=X+D
GN=D12*(-C+V(N)+XL/X**2)
GN12=1.-GN
41 UM=UN
UN=GN/GN12
YL=YM
YM=YN
YN=(2.+12.*UM)*YM-YL
11 Q(N)=YN/GN12
112 SNORM=C.
MX1=MX-1
DO 12 N=1,MX1
12 SNORM=SNORM+D*Q(N)**2
SNORM=SNORM-0.5*D*Q(MX-1)**2
SNORM=SQRTF(SNORM)
UU(I,L,KO)=Q(MX-1)/(D*SNORM*FLOATF(MX-1))
DU(I,L,KO)=(Q(MX)/FLOATF(MX)-Q(MX-2)/FLOATF(MX-2))/
1 (2.*D*Q(MX-1)/FLOATF(MX-1))
30 CONTINUE
C BERECHNUNG DER MATRIXELEMENTE
DO 201 IE=1,IEX
FE(IE)=C.
GE(IE)=C.
LIM=XMINOF(LI(1,IE),LI(2,IE))
DO 230 L=LA,LIM
PIEL4=(2.*FLOATF(L)-1.)*PI4
FE(IE)=FE(IE)+((RO(1)*BES(L,IE,1))**2*DU(IE,L,1)
1 +(RO(2)*BES(L,IE,2))**2*DU(IE,L,2))*PIEL4
230 GE(IE)=GE(IE)+((BES(L,IE,1)/UU(IE,L,1))**2
1 +(BES(L,IE,2)/UU(IE,L,2))**2)*PIEL4
201 CONTINUE
MIE=IEX
IE=C.
DO 242 II=1,IEX
IE=IE+1
IKI=IK(IE)
DO 241 JJ=1,IE
JE=IE-JJ+1
LIM=XMINOF(LI(1,IE),LI(2,IE),LI(1,JE),LI(2,JE))
JKI=IK(JE)
I S(IE,JE)=(C.,C.)
I H(IE,JE)=(C.,C.)
DIFE=E(IE)-I(JE)
DO 240 I=1,IKI
DO 209 J=1,JKI
I SUM=(C.,C.)
I HUM=(C.,C.)
CKAP(1)=CK(J,1,JE)-CK(I,1,IE)
CKAP(2)=CK(J,2,JE)-CK(I,2,IE)
CKAP(3)=CK(J,3,JE)-CK(I,3,IE)

```

```

        IF(CKAP(1))          202,203,202
203 IF(CKAP(2))             202,204,202
204 IF(CKAP(3))             202,300,202
202 IF(BEK(IE)*BEK(JE))     232,233,232
232 TETA=(CK(I,1,IE)*CK(J,1,JE)+CK(I,2,IE)*CK(J,2,JE)+CK(I,3,IE)*
      1CK(J,3,JE))*(PI2/GA)**2/(BEK(IE)*BEK(JE))
      P(1)=1.
      P(2)=TETA
      DO                      205 L=3,LIM
      LO=L-1
      XNO=1./FLOATF(LO)
      XN1=1.-XNC
      XN2=2.-XNO
205 P(L)=XN2*TETA*P(L-1)-XN1*P(L-2)
      GO TO                  234
233 P(1)=1.
234 SUKAP=CKAP(1)+CKAP(2)+CKAP(3)
      PHAS=EXPF((0.,1.)*SUKAP*PI2/(4.,0.))
      IF(DIFE)              206,511,206
206 DO                      207 L=1,LIM
      XL1=FLOATF(2*L-1)*P(L)
      FB1=BES(L,IE,1)*BES(L,JE,1)*RO(1)**2/DIFE
      FB2=BES(L,IE,2)*BES(L,JE,2)*PHAS*RO(2)**2/DIFE
      SUM=SUM+XL1*(FB1*(DU(JE,L,1)-DU(IE,L,1))+FB2*(DU(JE,L,2)-DU(IE,L,
      12)))
      HUM=HUM+XL1*(FB1*(E(IE)*DU(JE,L,1)-E(JE)*DU(IE,L,1))+
      1 FB2*(E(IE)*DU(JE,L,2)-E(JE)*DU(IE,L,2)))
207 CONTINUE
      GO TO                  512
511 DO                      513 L=1,LIM
      XL1=FLOATF(2*L-1)*P(L)
      FB1=BES(L,IE,1)*BES(L,JE,1)
      FB2=BES(L,IE,2)*BES(L,JE,2)*PHAS
      SUM=SUM+XL1*(FB1/(UU(IE,L,1))**2+FB2/(UU(IE,L,2))**2)
      HUM=HUM+XL1*(FB1*(E(IE)/(UU(IE,L,1))**2+RO(1)**2*DU(IE,L,1))+
      1 FB2*(E(IE)/(UU(IE,L,2))**2+RO(2)**2*DU(IE,L,2)))
513 CONTINUE
512 CKAPPA=SQRTF(CKAP(1)**2+CKAP(2)**2+CKAP(3)**2)*PI2/GA
      DO                      208 KO=1,2
      XKAP=CKAPPA*RO(KO)
208 AUS(KO)=-RO(KO)**2*(SINF(XKAP)/(XKAP**2)-COSF(XKAP)/XKAP)/CKAPPA
      AUSS=AUS(1)+PHAS*AUS(2)
      AB=AO(I,IE)*AO(J,JE)*PI4
      S(IE,JE)=AB*(AUSS+SUM)+S(IE,JE)
      H(IE,JE)=AB*((VO+TETA*BEK(IE)*BEK(JE))*AUSS+HUM)+H(IE,JE)
      GO TO                  209
300 IF (DIFE)              291,290,291
291 IF (I-J)              301,241,301
301 DO                      302 L=1,LIM
      XL1=FLOATF(2*L-1)
      FB1=(BES(L,IE,1)*RO(1))**2/DIFE
      FB2=(BES(L,IE,2)*RO(2))**2/DIFE
      SUM=SUM+XL1*(FB1*(DU(JE,L,1)-DU(IE,L,1))+FB2*(DU(JE,L,2)-DU(IE,L,
      12)))
      HUM=HUM+XL1*(FB1*(E(IE)*DU(JE,L,1)-E(JE)*DU(IE,L,1))+
      1 FB2*(E(IE)*DU(JE,L,2)-E(JE)*DU(IE,L,2)))
302 CONTINUE
      AB=AO(I,IE)*AO(J,JE)
      S(IE,JE)=AB*(OM+PI4*SUM)+S(IE,JE)
      H(IE,JE)=AB*((VO+BEK(IE)**2)*OM+PI4*HUM)+H(IE,JE)
      GO TO                  209
290 S(IE,JE)=S(IE,JE)+AO(I,IE)*AO(J,JE)*(OM+GE(IE))
      H(IE,JE)=H(IE,JE)+AO(I,IE)*AO(J,JE)*((VO+BEK(IE)**2)*OM+FE(IE)

```

```

1      +E(IE)*GE(IE))
209 CONTINUE
240 CONTINUE
    IF(IE-JE)          706,705,706
705 V(IE)=1./SQRTF(S(IE,JE))
706 ANO=V(IE)*V(JE)
I      S(IE,JE)=ANO*S(IE,JE)
    IF(IE-JE)          776,777,776
776 BETS=SQRTF(S(IE,JE)**2+S(IE,JE+50)**2)
    IF(BETS=0.9)        777,777,778
778 IE1=IE+1
    DO
        M1=M-1
        E(M1)=E(M)
        IK(M1)=IK(M)
        I=IK(M1)
        DO
            AO(K,M1)=AJ(K,M)          780 K=1,I
            DO
                CK(K,J,M1)=CK(K,J,M)    780 J=1,3
780 CK(K,J,M1)=CK(K,J,M)
        FE(M1)=FE(M)
        GE(M1)=GE(M)
        BEK(M1)=BEK(M)
        DO
            LI(KO,M1)=LI(KO,M)          781 KO=1,2
        LIM=LI(KO,M)
        DO
            BES(L,M1,KO)=BES(L,M,KO)    781 L=1,LIM
        UU(M1,L,KO)=UU(M,L,KO)
781 DU(M1,L,KO)=DU(M,L,KO)
779 CONTINUE
    MIE=MIE-1
    IE=IE-1
    GO TO                242
I 777 H(IE,JE)=ANO*H(IE,JE)
241 CONTINUE
242 CONTINUE
    IEX=IE
    WRITE OUTPUT TAPE 6,1003
    WRITE OUTPUT TAPE 6,1101
    WRITE OUTPUT TAPE 6,1200
    DO
        WRITE OUTPUT TAPE 6,1201,E(M),BEK(M),IK(M)
        IM=IK(M)
        WRITE OUTPUT TAPE 6,1104,(AO(MEK,M),MEK=1,IM)
250 WRITE OUTPUT TAPE 6,1104,((CK(K,J,M),J=1,3),K=1,IM)
    WRITE OUTPUT TAPE 6,1003
    WRITE OUTPUT TAPE 6,1008
    DO
        IE=1,IEX          210 IE=1,IEX
    DO
        JE=1,IE          211 JE=1,IE
    WRITE OUTPUT TAPE 6,1006,IE,JE,S(IE,JE),S(IE,JE+50),H(IE,JE),
1H(IE,JE+50)
    IF(ABSF(S(IE,JE))-0.1E-05)          252,252,253
252 S(IE,JE)=0.
253 IF(ABSF(H(IE,JE))-0.1E-05)          254,254,255
254 H(IE,JE)=0.
255 IF(ABSF(S(IE,JE+50))-0.1E-05)          256,256,257
256 S(IE,JE+50)=0.
257 IF(ABSF(H(IE,JE+50))-0.1E-05)          258,258,259
258 H(IE,JE+50)=0.
259 S(JE,IE)=S(IE,JE)
    H(JE,IE)=H(IE,JE)
    S(JE,IE+50)=-S(IE,JE+50)

```

```

      H(JE,IE+50)=-H(IE,JE+50)
211 CONTINUE
210 CONTINUE
C   BERECHNUNG DER DETERMINANTEN
      IF(NEN) 695,690,695
690 READ INPUT TAPE 5,1020,(E(KL),KL=1,NEMAX)
695 READ INPUT TAPE 5,1000,NED,NDD
      DO 666 NKON=1,NED,NDD
        N=IEX+1-NKON
        NOV=0
        FAK=1.
        WRITE OUTPUT TAPE 6,1003
        WRITE OUTPUT TAPE 6,1049
        N1=N+1
        N2=2*N
        NN=N*N
        IF (NEN) 688,696,688
688 XE=XAN
696 DO 600 NE=NEMIN,NEMAX
        IF(NE-1) 710,711,710
710 XS=XE
        DS=DR
711 CONTINUE
        IF(NEN) 698,697,698
697 XE=E(NE)
        GO TO 699
698 XE=XE+DXE
699 NZA=0
722 CONTINUE
        DO 601 K1=1,N
          DO 602 K2=1,N
            IF(K1*K2-1) 604,603,604
603 A=(H(K1,K2)-XE*S(K1,K2))*FAK
            GO TO 602
C   5002=2*50**2+2
604 J=5002-N2*(K1-1)-2*K2
        DEP(J)=H(K1,K2)-XE*S(K1,K2)
        DET(J)=DEP(J)*FAK
602 CONTINUE
        NM=N+50
        DO 601 K2=51,NM
C   5101=2*50**2+2*50+1
        J=5101-N2*(K1-1)-2*K2
        DEP(J)=H(K1,K2)-XE*S(K1,K2)
        DET(J)=DEP(J)*FAK
601 CONTINUE
        GO TO 607
605 NOV=NOV+1
        IF (DR) 790,791,790
791 FAK=10.** (48./FLOATF(N))
        GO TO 609
790 FAK=ABSF(DR)** (-1./FLOATF(N))
609 CONTINUE
        DO 611 K1=1,N
          DO 612 K2=1,N
            IF (K1*K2-1) 614,613,614
613 A=(H(K1,K2)-XE*S(K1,K2))*FAK**NOV
            GO TO 612
614 J=5002-N2*(K1-1)-2*K2
        DEP(J)=DEP(J)*FAK
        DET(J)=DEP(J)
612 CONTINUE
        NM=N+50

```

```

DO
J=5101-N2*(K1-1)-2*K2      611 K2=51,NM
DEP(J)=DEP(J)*FAK
DET(J)=DEP(J)
611 CONTINUE
607 CONTINUE
CALL HIL(A,N,DR,DI)
IF (NOV)                      606,792,606
792 IF (NE-1)                  605,605,606
606 CONTINUE
608 WRITE OUTPUT TAPE 6,1050,XE,N,DR,DI,NOV
IF (NE-1)                      719,600,719
719 IF (NZA-1)                 720,723,600
720 IF (DR*DS)                 721,724,600
721 XE=(XE-XS)*DS/(DS-DR)+XS
DD=DR
NZA=1
GO TO                          722
723 IF (NEN)                    725,726,725
726 XE=E(NE)
DR=DD
GO TO                          724
725 XE=XAN+DXE*FLOATF(NE)
DR=DD
724 VEK(1)=A
VEK(2)=DET(4999)
DO                              700 MI=2,N
JOTA=5000-N2*(MI-1)
VEK(2*MI-1)=DET(JOTA)
700 VEK(2*MI)=DET(JOTA-1)
WRITE OUTPUT TAPE 6,1299
WRITE OUTPUT TAPE 6,1300,(VEK(MIK),MIK=1,N2)
600 CONTINUE
666 CONTINUE
1111 CONTINUE
1000 FORMAT (3I4,5F12.5)
1001 FORMAT (3I4,2F7.4)
1003 FORMAT (1H1)
1004 FORMAT (2OF4.1)
1005 FORMAT (2I3,12F4.0)
1006 FORMAT (X 2I5,4E22.8)
1007 FORMAT (I4,9F8.5)
1008 FORMAT (1HS 4X 1HI 4X 1HJ 22X 6HS(I,J) 38X 6HH(I,J) )
1009 FORMAT (1HS 6HH(I,J))
1020 FORMAT (1OF8.5)
1021 FORMAT (1OF8.4)
1030 FORMAT (I4,F5.0,F11.7)
1049 FORMAT (35X 1HE 8X 1HN 10X 2HDR 20X 2HDI 12X 3HNOV)
1050 FORMAT (30X,F10.5,I5,2E22.8,I4)
1060 FORMAT (I3,3F5.2)
1100 FORMAT (X 5I4,4E20.8)
1101 FORMAT (X 5HDATEN)
1104 FORMAT (X 2OF4.1)
1200 FORMAT (1HS 2X 7HENERGIE 4X 8HK-BETRAG 6X 1HI)
1201 FORMAT (X 2F10.5,I4)
1299 FORMAT (1HS 20X 11HEIGENVEKTOR )
1300 FORMAT (10X 2E16.5)
CALL EXIT
END

```

Literaturverzeichnis

- [1] J.C.Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937)
- [2] J.H.Wood, Phys. Rev. 126, 517 (1962)
- [3] G.A.Burdick, Phys. Rev. 129, 138 (1963)
- [4] T.L.Loucks, Phys. Rev. Letters 14, 1072 (1965)
- [5] J.C.Slater, Phys. Rev. 92, 603 (1953)
- [6] M.M.Saffren, J.C.Slater, Phys. Rev. 92, 1126 (1953)
- [7] D.J.Howarth, Phys. Rev. 99, 469 (1955)
- [8] P.M.Scop, Phys. Rev. 139A, 934 (1965)
- [9] J.B.Conklin et al., Phys. Rev. 137A, 1282 (1965)
- [10] H.Bross, H.-G.Junginger, Phys. Letters 8, 240 (1964)
- [11] J.L.Birman, Phys. Rev. 115, 1493 (1959)
- [12] R.H.Parmenter, Phys. Rev. 100, 573 (1955)
- [13] M.Hamermesh, Group Theory, Pergamon Press,
London-Paris 1962
- [14] F.Herman, S.Skillman, Atomic Structure Calculations,
Prentice-Hall Inc., New Jersey 1963
- [15] J.C.Slater, Quantum Theory of Atomic Structure,
McGraw Hill Book Comp. Inc., New York 1960
Band 2, Kap.17
- [16] G.W.Pratt, Phys. Rev. 88, 1217 (1952)
- [17] Jahnke, Emde, Lösch, Tafeln höherer Funktionen,
Teubner Verlagsgesellschaft Stuttgart 1960
- [18] H.Ehrenreich et al., Phys. Rev. Letters 8, 59 (1962)
- [19] M.Cardona, J.appl. Phys. 32, 2151 (1961)
- [20] M.Cardona, G.Harbeke, Phys. Rev. 137A, 1467 (1965)
- [21] L.Pincherle, Proc. Int. Conf. Semic., Exeter 1962, S.545

Lebenslauf

Am 9.6.1939 wurde ich als zweites Kind des kaufmännischen Angestellten Fritz Rößler und seiner Ehefrau Dorothea, geb. Uhlmann, in Cottbus geboren. In meiner Geburtsstadt und nach dem Umzug 1947 in Leipzig besuchte ich die Volksschule. 1949 starb mein Vater an den Folgen einer Kriegsverletzung. Nach dem Abschluß der Volksschule 1953 wurde ich in die Oberschule aufgenommen. 1955 verließ ich mit meiner Mutter und meiner Schwester die DDR. Am Nathan-Söderblom-Gymnasium in Espelkamp-Mittwald bestand ich 1958 die Reifeprüfung. Im Sommersemester 1958 begann ich in Marburg das Physikstudium und legte im Herbst 1960 die Vordiplom-Prüfung ab. In den Jahren 1962/63 fertigte ich meine Diplomarbeit am Institut für Theoretische Festkörperphysik an und bestand am 19.12.1963 die mündliche Prüfung. Am gleichen Institut entstand die vorliegende Dissertation.

